

**ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU REPLIEMENT DES CHAÎNES DE POLYÉTHYLÈNE SUR LA TEMPÉRATURE DE
FUSION PAR SIMULATION MOLÉCULAIRE**

Par

Marie Choinière Denicourt

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada juillet 2018

Le 12 juillet 2018

*Le jury a accepté le mémoire de Madame Marie Choinière Denicourt
dans sa version finale.*

Membres du jury

Armand Soldera

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeur Yue Zhao

Rapporteur interne

Département de chimie

Professeur Yves Dory

Président-rapporteur

Département de chimie

« Je n'ai pas échoué, j'ai simplement trouvé 10 000 solutions qui ne fonctionnent pas »

- Thomas Edison

SOMMAIRE

Les polymères contiennent principalement deux phases importantes : une phase cristalline et une phase amorphe. Ces phases sont chacune caractérisées par une transition thermique, soit la température de fusion pour la phase cristalline qui la fait passer à une phase liquide et la température de transition vitreuse pour la phase amorphe qui l'amène à une phase amorphe différente. Dans cette étude, nous nous intéresserons à la température de fusion. C'est cette transition thermique qui dicte le domaine d'utilisation du polymère. Comme les polymères sont facilement modulables, il est possible de créer un polymère en fonction du domaine d'utilisation souhaité. Toutefois, cette méthode s'effectue par expérience en laboratoire et est donc coûteuse en temps et en produit. C'est pourquoi il est intéressant de penser à une technique de simulation moléculaire qui permettrait d'estimer la température de fusion d'un polymère.

Comme le polyéthylène est l'un des polymères le plus simple, il s'agit d'un bon point de départ pour valider et vérifier les limites de la méthode qui présente l'architecture. Le comportement de la température de fusion d'un nano cristal en fonction de l'épaisseur des monos cristaux peut être décrit par l'équation de Gibbs-Thomson. Celle-ci dépend donc de 3 facteurs principaux, soit la largeur de la lamelle cristalline, l'énergie de surface et la variation d'enthalpie de fusion. Au sein du laboratoire, des études ont déjà été menées afin de bien simuler la température de fusion. Ces étapes ont permis de bien représenter les 3 premiers facteurs influençant la température de fusion. Comme la température de fusion obtenue est trop élevée et que l'on connaît l'enthalpie de fusion, il ne reste qu'à bien adapter la variation d'entropie de fusion. Ainsi, afin de modéliser un système complet duquel on obtiendra une bonne température de fusion, il faut trouver une technique afin de bien représenter l'entropie du système.

Pour ce faire, les chaînes alcanes présentes dans la lamelle cristalline seront reliées par des parties amorphes. Ces repliements amorphes devraient accentuer l'entropie du système. Deux modèles de repliements seront étudiés. Premièrement, un modèle ne contenant que des chaînes qui se replient de façon serrée et directement avec leur voisin. Deuxièmement, un modèle hybride qui comprend des repliements serrés, mais également des repliements de chaînes plus longues qui repénètrent dans la lamelle cristalline à un endroit plus éloigné.

On obtient une température de fusion de 420K pour le modèle cristallin. De plus, la température de fusion des deux modèles possédant des repliements est identique soit de 455K. Les températures de fusion obtenues sont dans le bon ordre de grandeur que celle du polyéthylène qui se trouve à 415K pour un cristal infini. La variation d'entropie de fusion a également été calculée grâce à la relation de l'énergie libre d'Helmholtz. Celle-ci diminue lorsque la portion d'amorphe augmente.

Grâce à l'analyse des déplacements quadratiques moyens, il est possible d'observer la diffusion des atomes du système selon une zone sélectionnée. Ainsi, il est possible de comparer la diffusion des atomes présents dans le cristal à celle des atomes présents dans les repliements. Lorsque cette analyse est effectuée, on observe une différence de diffusion entre ces zones. En effet, les atomes présents aux repliements possèdent une plus grande diffusion que ceux du cristal. De plus, la diffusion de ces atomes débute à de plus basses températures que celle des atomes présents dans le cristal. Ainsi, le processus de fusion débute par les repliements pour se propager dans le reste du système.

Mots-Clés : Polymère, Polyéthylène, Repliements, Température de fusion, Équation de Gibbs-Thomson, Modélisation moléculaire

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Armand Soldera de m'avoir permis d'entreprendre cette recherche. Ses coups de main et son enthousiasme face au projet ont permis la réalisation de celui-ci.

J'aimerais également remercier les étudiants dont les recherches précédentes m'ont permis d'effectuer la mienne. Notamment Azar Shamloo qui m'a guidée au début de ma maîtrise afin de me familiariser avec la construction des systèmes et les scripts nécessaires pour ma recherche.

J'aimerais également remercier tous mes autres collègues de travail, que ce soit pour leur aide dans mon projet ou pour les distractions, parfois nécessaires, qu'ils m'ont procurées.

Je voudrais également remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour son financement.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	II
REMERCIEMENT	IV
TABLE DES MATIERES	V
LISTE DES ABREVIATIONS	VII
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES ILLUSTRATIONS	IX
INTRODUCTION	1
I.1 Généralités	1
I.1.1 Polymère	1
I.2 Polyéthylène	8
I.2.1 Généralités	8
I.2.2 Morphologie	9
I.3 Transitions thermiques	9
I.3.1 Température de transition vitreuse	10
I.3.2 Température de fusion	10
I.3.3 Influence	12
I.4 Modélisation moléculaire des polymères	14
I.4.1 Principe général	14
I.4.2 Champs de forces	14
I.4.3 Conditions aux limites périodiques	18
I.4.4 Simulation moléculaire	20
I.4.5 Modélisation de la température de fusion du polyéthylène	21
I.5 Objectif du projet	24
CHAPITRE 1 METHODOLOGIE	25
1.1 Création des systèmes	25
1.2 Dynamique moléculaire	29

1.3	Analyse	31
1.3.1	Énergies et entropies	31
1.3.2	Capacité calorifique.....	33
1.3.3	Déplacement quadratique moyen (MSD).....	34
CHAPITRE 2	DISCUSSION	37
2.1	Informations générales sur les systèmes.....	37
2.1.1	Degré de cristallinité	37
2.1.2	Masse molaire	38
2.2	Temps de dynamique moléculaire	38
2.3	Repliement	43
2.3.1	Analyse des énergies potentielles.....	44
2.3.2	Analyse des capacités calorifiques.....	48
2.3.3	Analyse de la moyenne quadratique de déplacement (MSD)	49
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	57
BIBLIOGRAPHIE	59
ANNEXE 1	63
ANNEXE 2	64
ANNEXE 3	66
ANNEXE 4	67

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

PE	polyéthylène
T _f	Température de fusion
T _g	Température de transition vitreuse
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en masse
σ	Énergie de surface
H _f	Enthalpie de fusion
S _f	Entropie de fusion
C _v	Capacité calorifique à volume constant
MSD	Déplacement quadratique moyen
PCFF	Polymer specific Consistent ForceField
MS	Materials Studio
MD	Dynamique Moléculaire

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1. Tableau contenant les coordonnées fractionnaires du cristal orthorhombique de groupe spatial Pnam du polyéthylène</i>	<i>26</i>
<i>Tableau 2. Tableau du degré de cristallisation selon le modèle.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 3. Tableau des masses molaires moyennes et des degrés de polymérisation des divers modèles étudiés</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 4. Tableau des températures de fusion, des énergies internes et des entropies de fusion pour les 3 modèles</i>	<i>46</i>

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1:	Évolution de la température de fusion en fonction de la masse molaire (1).....	2
Figure 2:	Exemple de modèle de chaînes étendues	4
Figure 3:	Modèles de polymères semi-cristallins. À gauche, représentation du modèle de micelles frangées et à droite le modèle de lamelles cristallines	5
Figure 4:	Figure représentant une sphérolite avec un zoom montrant la composition de lamelles interreliées.....	6
Figure 5:	Modèles d'organisation des repliements des chaînes de polymère pour une lamelle cristalline. À gauche, représentation du modèle d'entrées adjacentes et à droite, modèle de repliements désordonnés.....	7
Figure 6:	Composition chimique du polyéthylène linéaire.	8
Figure 7:	Impact de la température de fusion sur certaines propriétés. L'énergie libre à la figure a, les propriétés reliées à la première dérivée de celle-ci à la figure b et les propriétés reliées à la deuxième dérivée de celle-ci en c. (8)(9) (10).....	13
Figure 8:	Schéma représentant les 3 termes des forces liantes pour un champ de forces.	16
Figure 9:	Schéma représentant les 3 états les plus probables pour une liaison, selon 3 angles dièdres qui sont gauche prime, trans et gauche.	16
Figure 10:	Schéma de l'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre défini par 4 atomes de carbone pour une molécule de butane obtenu par DFT (11)	17
Figure 11:	Représentation en 2D de la condition aux limites périodiques	19
Figure 12:	Représentation de la convention de l'image minimale.....	19
Figure 13:	Graphique de la température de fusion en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la lamelle cristalline pour des alcanes simulés en bleu, expérimentaux en rouge et des polyéthylènes fonctionnalisés en noir par calorimétrie à balayage différentielle. (13)	22
Figure 14:	Graphique du rapport de la température de fusion sur la température de fusion infinie du cristal en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la lamelle cristalline pour des alcanes simulés en bleu et expérimentaux en rouge. (13)	23
Figure 15:	Structure cristalline du polyéthylène, réalisé sur MS modeling selon les données de Prateek.	26
Figure 16:	Étapes de création des systèmes, de la maille cristalline jusqu'à la boîte finale.	29
Figure 17:	Schéma du protocole de dynamique moléculaire	31
Figure 18:	Graphique de l'énergie en fonction de la température montrant la discontinuité présente à la température de fusion (T_m).....	32
Figure 19:	Graphique de la capacité calorifique en fonction de la température.....	34
Figure 20:	Déplacement quadratique moyen en fonction du temps de la dynamique pour une température donnée, dont la droite de tendance est identifiée en vert.	35
Figure 21:	Graphique du coefficient de diffusion en fonction de la température.	36
Figure 22:	Graphique de l'énergie de Van der Waals en fonction de la température pour différents temps de dynamique, de 0,2ns à 5ns.	40
Figure 23:	Graphique de l'énergie de Van der Waals en fonction de la température pour différents temps de dynamique, de 2ns à 5ns dont les deux droites de pentes différentes ont été mises en évidence.....	41
Figure 24:	Graphique de la capacité calorifique (C_v) en fonction de la température, pour des temps de dynamique de 2ns à 5ns.	42

Figure 25:	Figure des 3 modèles analysés, soit le modèle cristallin, le modèle adjacent et le modèle hybride.	43
Figure 26:	Graphique de l'énergie potentielle en fonction de la température pour les 3 modèles étudiés.....	44
Figure 27:	Graphique de l'énergie potentielle en fonction de la température pour le modèle cristallin avec les équations des droites de tendance et leur coefficient de corrélation où le point bleu est la température de fusion.	45
Figure 28:	Graphique de la capacité calorifique en fonction de la température pour les 3 modèles étudiés.....	48
Figure 29:	Représentation des zones analysées lors de la MSD.	50
Figure 30:	Graphique de la diffusion en fonction de la température pour le modèle du cristal, selon la zone analysée. .	50
Figure 31:	Graphique de la diffusion en fonction de la température pour le système adjacent, selon la zone analysée. ..	51
Figure 32:	Graphique de la diffusion en fonction de la température pour le modèle hybride selon la zone analysée.	53
Figure 33:	Graphique de la diffusion en fonction de la température pour la zone où tous les atomes sont analysés selon le système étudié.	54
Figure 34:	Graphique de la diffusion de la MSD en fonction de la température pour la zone où seulement les atomes des repliements sont analysés selon le modèle analysé.	55

INTRODUCTION

I.1 Généralités

I. 1.1 Polymère

I. 1.1.1 Définition

Le mot polymère signifie plusieurs unités. En effet, ce vocable est dérivé du grec « poly » soit plusieurs et « meros » signifiant unités. Un polymère est une macromolécule possédant une haute masse molaire formée de plusieurs unités de répétition liées entre elles par des liaisons fortes. Ces unités de répétition sont des monomères. Les polymères possèdent donc des liens forts au sein d'une même chaîne et possèdent des liaisons faibles entre les chaînes. Cette combinaison de liens forts et liens faibles offre des propriétés intéressantes à ces composés. Il suffit de penser à l'ADN, composé de deux chaînes hélicoïdales reliées entre elles par des liens faibles.

I. 1.1.2 Qu'est-ce qui le caractérise ?

Un polymère est caractérisé par plusieurs éléments, notamment le type de monomère le composant, sa masse molaire, ainsi que la dispersion topologique des monomères qui dictent la taille et la forme de ceux-ci. Le nombre de monomères détermine le degré de polymérisation.

Les polymères sont catégorisés par le type de monomères les formant. Ils peuvent être formés d'un seul monomère, dans ce cas il s'agit d'homopolymères ou de plusieurs monomères différents, dans ce cas-ci il s'agit de copolymères. De plus, la structure chimique du monomère est responsable des liaisons au sein du polymère, autant intramoléculaire qu'intermoléculaire. Ces liaisons caractérisent les propriétés des matériaux et sont donc importantes.

Un polymère est également caractérisé par la masse molaire qu'il possède. Cette dernière a un grand impact sur les caractéristiques de celui-ci. En effet, plusieurs propriétés physiques évoluent en fonction de la masse molaire du polymère, notamment la température de fusion.

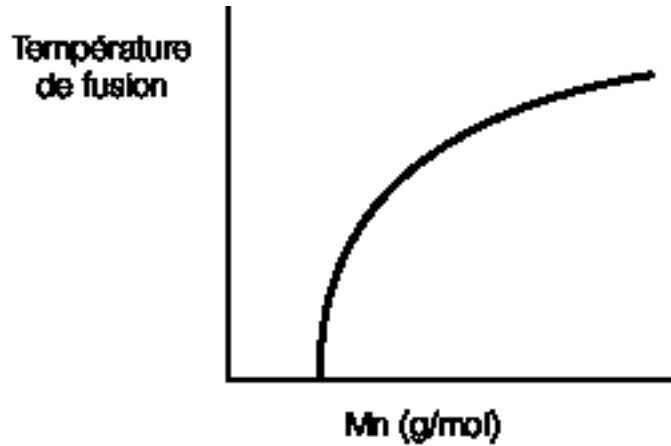


Figure 1: Évolution de la température de fusion en fonction de la masse molaire (1)

Comme il est possible de l'observer à la figure 1, la température de fusion est affectée par la masse molaire. Celle-ci a tendance à augmenter rapidement avec un léger changement de la masse molaire pour atteindre une pente faible à grande masse molaire. Comme la masse molaire influence les propriétés physiques, telle la viscosité, elle est d'une grande importance lors de la mise en œuvre des matériaux. Une masse molaire trop élevée rend la mise en œuvre des polymères très difficile due à leur trop grande viscosité.

Il est possible de caractériser la masse molaire, soit en fonction de la répétition des monomères, il s'agit alors de la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n), soit ou en fonction de la masse, on parle alors de la masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w). Il s'agit des deux masses molaires les plus utilisées pour décrire la distribution des masses molaires. Leurs équations s'écrivent comme suit :

$$\overline{M}_n = \sum_i n_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad [I.1]$$

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad [I.2]$$

Dans les équations précédentes N_i est le nombre de molécules de masse individuelle M_i . Alors que n_i et w_i sont écrits comme suit :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad [I.3]$$

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad [I.4]$$

Les masses molaires des polymères sont généralement élevées, dans le cas d'un polymère linéaire elles varient généralement entre 25 000 g/mol et 1 000 000 g/mol (2).

La taille et la forme des polymères sont dictées par la dispersion topologique des monomères. En effet, il est possible d'avoir une chaîne linéaire ou une chaîne qui possède des ramifications. Il est également possible d'avoir plusieurs isomères au sein même d'une chaîne. Des isomères possèdent la même composition chimique, mais diffèrent au niveau des liaisons. Deux grandes familles d'isomères existent, soit les isomères de conformation et les isomères de configuration. Les premiers diffèrent seulement par leurs liaisons faibles, alors que les deuxièmes peuvent différer par leurs liaisons faibles et fortes. Plusieurs types d'isoméries existent, notamment celle de séquence affectée par la polymérisation, l'isométrie de structure affectée par l'enchaînement d'angles dièdres trans ou cis et la tacticité où il y a une asymétrie dans la structure. La plupart des chaînes polymères possèdent beaucoup d'isomères de structure. En effet, des polymères comme le polyéthylène, présente un grand degré de liberté rotationnel qui leur permet d'avoir de nombreuses configurations. Bien que toutes ces configurations peuvent exister, certaines sont plus probables que d'autres. Cette probabilité dépend de l'énergie associée à l'angle de rotation, qui elle-même dépend de la répulsion des groupes présents sur l'unité de répétition et sur son voisin. Dans le cas du polyéthylène, comme il sera décrit plus tard dans la section 1.4, l'angle dièdre trans possède la plus basse énergie et est donc favorisé.

I. 1.1.3 Morphologie

Les polymères sont caractérisés par deux états structuraux : cristallin et amorphe. L'état amorphe est un état désordonné, où il n'y a pas d'ordre à longue distance. Toutefois, il est possible d'observer un ordre

à courte distance assez similaire à celui présent dans l'état cristallin. Un état cristallin, quant à lui, est non seulement ordonné à courte distance, mais également à longue distance, et cela en trois dimensions. Le réseau cristallin formé est fortement dépendant des liaisons présentes dans le polymère. Les polymères les plus cristallins sont ceux qui ne possèdent pas ou peu de ramifications et qui sont isotactiques. Ceux-ci possèdent un motif simple qui s'ordonne plus facilement que les chaînes qui possèdent des irrégularités, des gros groupes latéraux ou des branchements. De plus, la rigidité d'un polymère nuit à la cristallisation de ce dernier. La structure cristalline est caractérisée par l'un des réseaux de Bravais. Dû à la présence de défauts au sein des chaînes polymères, il est pratiquement impossible d'avoir une cristallinité parfaite. Il s'agit alors de polymères semi-cristallins où il y a coexistence entre la partie cristalline et la partie amorphe. Il est possible de caractériser le pourcentage de partie cristalline d'un polymère avec le taux de cristallinité, selon l'équation 5.

$$\chi = \frac{\varphi_{Cristal}}{\varphi_{Cristal} + \varphi_{amorphe}} \times 100 \quad [I.5]$$

Le taux de cristallinité (χ) est calculé grâce à la fraction cristalline ($\varphi_{Cristal}$) et la fraction amorphe ($\varphi_{amorphe}$) présente au sein du polymère. Le taux de cristallinité influence les propriétés des polymères. Pour un polymère cristallisé depuis l'état liquide, le taux de cristallinité varie généralement entre 40 et 60% (2). Selon le taux de cristallinité présent, le polymère adopte une configuration décrite par l'un des modèles suivants.

Dans le modèle des chaînes étendues, comme son nom l'indique, les chaînes de polymères sont dans leur configuration la plus étendue, comme il est possible de voir à la figure 2.



Figure 2: Exemple de modèle de chaînes étendues

Il s'agit de l'organisation cristalline la plus stable thermodynamiquement, présentant donc les angles dièdres dans leur conformation la plus stable. Toutefois, la cinétique favorise les repliements. Lorsque les chaînes sont étendues, celles-ci possèdent une configuration plus stable, les repliements brisent cette stabilité en modifiant les torsions pour mener à un minimum local. Un polymère semi-cristallin possède une partie cristalline locale, nommée cristallite, qui respecte l'arrangement cristallin et une partie

amorphe qui relie ces parties cristallines entre elles. Selon le degré de cristallinité, il y aura une quantité plus ou moins importante de fractions amorphes. Il est donc possible de séparer le comportement des chaînes polymères selon le degré de cristallinité avec deux modèles théoriques, comme il est possible de voir à la figure 3.

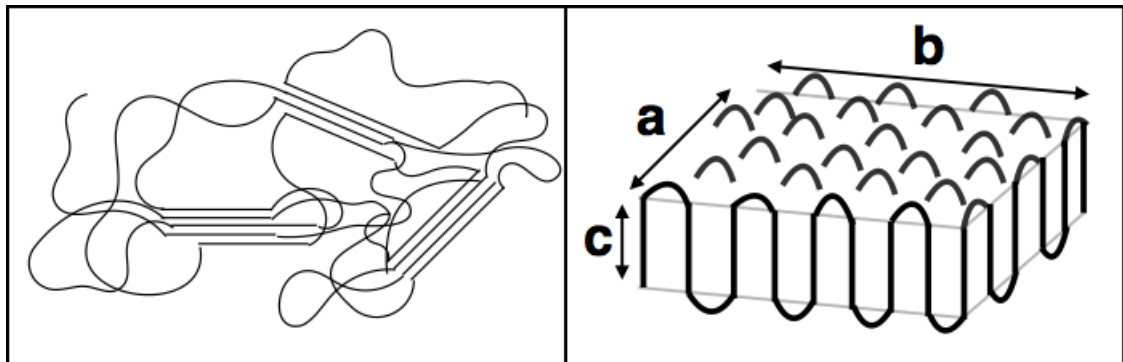


Figure 3: Modèles de polymères semi-cristallins. À gauche, représentation du modèle de micelles frangées et à droite le modèle de lamelles cristallines

Le premier, le modèle des micelles frangées, représente des polymères semi-cristallins à taux de cristallinité faible. Les cristallites sont répandues dans une matrice amorphe, comme il est possible de voir à gauche dans la figure 3. Une même chaîne de polymère peut être présente dans plusieurs cristallites distinctes.

Le deuxième modèle représente un polymère à haut taux de cristallinité. Le modèle de lamelles cristallines présente une lamelle fine dont l'épaisseur est plus petite que la longueur des chaînes polymères puisque celles-ci se replient sur elle-même. L'épaisseur moyenne d'une de ces lamelles est d'environ 100\AA c'est-à-dire 10nm . Lorsque la chaîne de polymère est à l'extrémité de la lamelle, celle-ci se replie sur elle-même afin de retourner dans la lamelle, comme il est possible d'observer à droite dans la figure 3. Il est également possible d'avoir plusieurs lamelles cristallines reliées ensemble par leur partie amorphe. Les parties cristallines vont alors s'arranger sous forme de superstructure telles les sphérolites, comme il est possible de voir à la figure 4.

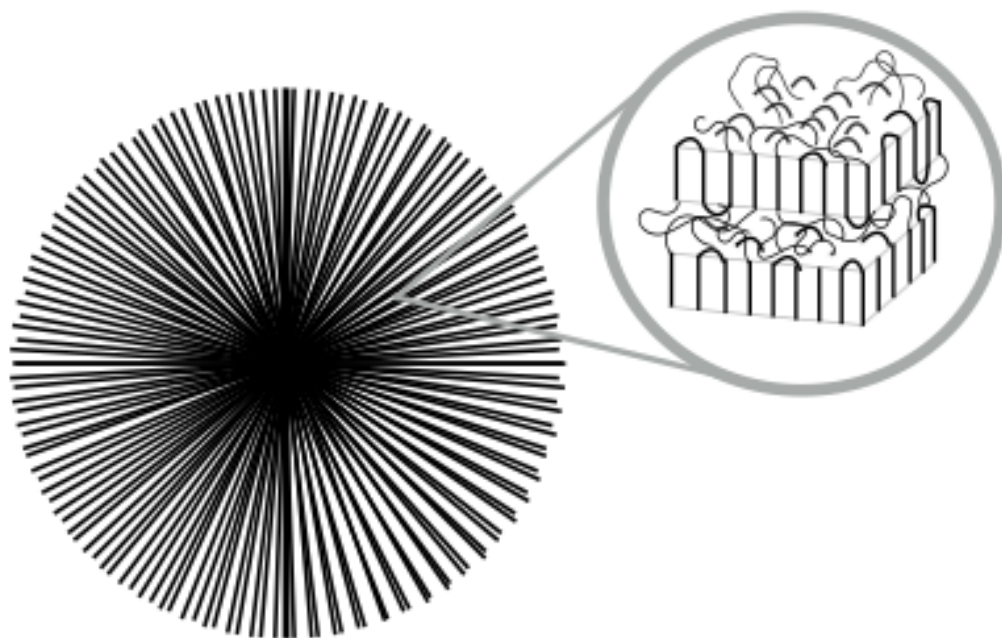


Figure 4: Figure représentant une sphérolite avec un zoom montrant la composition de lamelles interreliées.

Les lamelles sont interreliées par une partie amorphe. Il y a deux types de zones amorphes dans ce modèle ; la zone amorphe interlamellaire et la zone amorphe dues au repliement des chaînes au sein de la même lamelle. Les repliements interlamellaires ne font pas l'objet de ce présent travail, nous ne nous y attarderons donc pas davantage. Il est toutefois important de comprendre le repliement présent au sein d'une même lamelle, afin de bien modéliser ce dernier.

La partie amorphe créée par le repliement des chaînes de polymères peut s'organiser de deux différentes façons, comme il est possible de voir dans la figure 5 ci-dessous. Pour les deux types de repliement, la trajectoire de la chaîne une fois sortie de la lamelle cristalline suit la règle de la marche aléatoire. Le premier modèle propose que la chaîne polymère puisse se replier afin de rentrer dans le site voisin et former ainsi une boucle serrée. Ce type d'organisation est alors nommé modèle de repliements adjacents ou Keller, représenté à gauche dans la figure 5. L'autre type de modèle est celui des repliements désordonnés, « switchboard model » ou modèle de Flory. Ce modèle propose plutôt que la chaîne de polymère sortant forme un repliement desserré qui entrera dans un point plus éloigné de la lamelle, imagé à la droite dans la figure 5.

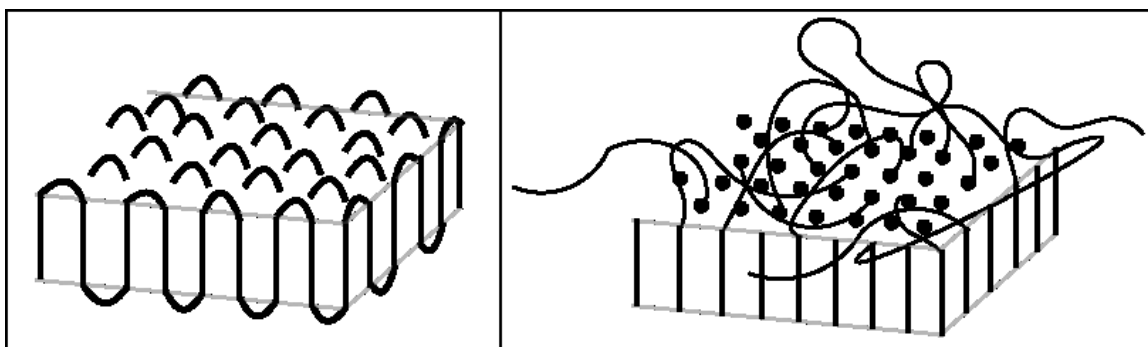


Figure 5: Modèles d'organisation des repliements des chaînes de polymère pour une lamelle cristalline. À gauche, représentation du modèle d'entrées adjacentes et à droite, modèle de repliements désordonnés.

Différents arguments sont apportés afin de discriminer le choix du modèle des repliements. Notamment, des arguments cinétiques, topologiques ou morphologiques permettent de motiver le choix d'un des modèles au détriment de l'autre. Des évidences expérimentales montrent que les deux modèles d'organisation existent. Certains scientifiques tendent vers le modèle des repliements désordonnés pour trois raisons. Tout d'abord, ce modèle permet d'interpréter le diffractogramme produit par la diffusion des neutrons à petits angles (SANS). De plus, ces scientifiques insistent sur le fait que le mouvement présent dans la chaîne de polymère à l'état fondu ne permet pas la création de repliement serré. Finalement, le modèle de repliements désordonnés apporte une explication à la présence de composantes amorphe dans le cristal (3). Toutefois, certaines preuves tendent plutôt vers la présence de repliements adjacents. En effet, le modèle des repliements adjacents permet d'expliquer la densité expérimentale obtenue alors que le modèle de repliements désordonnés conduit à une densité trop élevée dans la région amorphe. Certains scientifiques s'opposent à l'idée que le mouvement des chaînes de polymère est trop élevé pour former un repliement adjacent, selon ceux-ci la molécule adjacente est la plus probable pour une entrée de la chaîne dans le cristal (3)(4). L'analyse infrarouge de cristaux de polymères prouve qu'il y a de fortes probabilités que la chaîne émergente de la lamelle se replie sur elle-même pour former la chaîne voisine. De plus, lorsque les données obtenues du SANS sont analysées, elles montrent que la probabilité de chaîne réentrante est de 0,65 (3). Ainsi, certaines preuves tendent vers la présence de repliements serrés et de repliements relâchés au sein d'un même cristal. Selon plusieurs études, deux modèles de repliements pourraient être réellement en compétition à la

surface de la lamelle. Le premier est un modèle composé seulement de repliements adjacents, ce qui est en accord avec les études infrarouges et RMN de carbone 13 (3). Alors que le second est un modèle hybride qui possède des repliements adjacents et des repliements désordonnés, respectant les données du SANS. Toutefois, le modèle « switchboard » ne pourrait pas exister seul. Le rejet de ce modèle est confirmé par des études expérimentales et théoriques (3). En effet, ce modèle offrirait une densité beaucoup trop élevée dans la partie amorphe pour exister seul. La diffusion des neutrons à petits angles semblait montrer l'existence de ce type de repliements, mais après d'autres analyses elle pointe plutôt vers le modèle hybride dont la présence de repliements adjacents est de 65%. Ainsi, aucune preuve ne tend vers l'existence du modèle de repliements désordonnés seuls.

I. 2 Polyéthylène

I. 2.1 Généralités

De la famille des polyoléfinés, le polyéthylène (PE) est un polymère semi-cristallin dont le monomère est l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), montré à la figure 6 ci-dessous. Il s'agit d'un des polymères les plus simples, les moins chers et donc les plus étudiés. La demande globale mondiale de polyéthylène pour l'année 2018 est estimée à 99,6 millions de tonnes évaluées à environ 164 billions de dollars US (5).

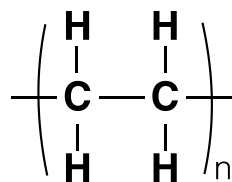


Figure 6: Composition chimique du polyéthylène linéaire.

Les types de polyéthylène sont variés allant de linéaire à ramifié. Lorsque ramifié, un hydrogène est alors remplacé par une chaîne carbone. La densité de ceux-ci permet de les classer dans diverses catégories allant du polyéthylène à très basse densité au polyéthylène de haute densité. Les

polyéthylènes commerciaux possèdent habituellement une masse molaire entre 20 000 et 200 000 g/mol (6). Leur degré de polymérisation varie habituellement entre les 1500 et 7000 DP. La conformation, la densité ainsi que la masse molaire du polyéthylène affectent ses propriétés, notamment ses températures de transition et son degré de cristallinité. La température de fusion varie de 109 à 125°C pour un polyéthylène de basse densité, de 130 à 135°C pour un polyéthylène de haute densité et est théoriquement de 142,6°C pour un polyéthylène linéaire parfaitement cristallin (6).

I.2.2 Morphologie

Le polyéthylène possède une chaîne principale flexible, puisqu'elle est uniquement formée de CH₂. Le polyéthylène possède une cristallinité dépendante de sa densité ; une densité faible a environ un taux de cristallinité de 60% alors qu'il est environ de 95% pour un polyéthylène à haute densité. L'arrangement de ce système cristallin est orthorhombique, soit aucun côté n'est équivalent, mais tous les angles sont de 90°. Sa cellule unitaire est du groupe spatial Pnam-D₂h et contient 2 monomères soit 4 groupes CH₂.

Le polyéthylène possède une structure régulière qui cristallise facilement sous forme de lamelles cristallines. Ces lamelles ont une épaisseur d'environ 10nm. Comme discuté plus tôt, deux modèles de repliement sont plausibles pour les polymères soit celui composé uniquement d'entrées adjacentes et le modèle hybride composé d'entrées adjacentes et d'entrées non adjacentes.

I.3 Transitions thermiques

Toute structure est caractérisée par des transitions thermiques qui lui sont propres. Les transitions thermiques présentes au sein d'un polymère semi-cristallin sont principalement la température de transition vitreuse et la température de fusion. Lorsqu'il y a une chauffe, ces deux transitions thermiques sont endothermiques, c'est-à-dire qu'elles nécessitent un apport de chaleur afin de se réaliser et possèdent, donc, une enthalpie positive.

I.3.1 Température de transition vitreuse

La partie amorphe est caractérisée par une température de transition vitreuse (T_g). Il s'agit d'une température à laquelle les mouvements de grandes amplitudes deviennent permis en chauffe. Elle représente le passage de l'état dur ou cassant à l'état plus caoutchouteux. Cette transition de phase est accompagnée de changements importants de toutes les propriétés physiques du matériau. Elle est donc très importante à considérer pour le domaine de température d'utilisation du matériau. La T_g est une transition de pseudo 2^e ordre et est donc influencée par la cinétique. Cette cinétique est influencée par la nature de l'observation et du temps de l'expérience. Ainsi, il est impossible d'affecter une température de transition vitreuse exacte, il est plus juste de parler de domaine de transition vitreuse. Ce domaine est un intervalle restreint de température où il est possible d'observer cette transition thermique.

I.3.2 Température de fusion

La température de fusion est une transition de 1^{er} ordre qui caractérise la partie cristalline. Contrairement à la température de transition vitreuse, la température de fusion est indépendante de la cinétique et possède donc une température exacte pour chaque matériau. Plusieurs propriétés, tels les enthalpies ou le volume, présentent des variations brusques ou des discontinuités au niveau de la température de fusion. Cette discontinuité ou variation de propriétés permet d'identifier la transition, comme il sera discuté un peu plus loin.

La température de fusion représente le passage d'un état solide à un état liquide et l'inverse est aussi vrai. Dans le domaine du microscopique, le comportement de cette transition thermique avec l'épaisseur des lamelles peut être décrit par la formule de Gibbs-Thomson, ci-dessous. Cette équation permet aussi d'établir un lien entre la température de fusion du macroscopique (T_f^0) et du microscopique (T_f) soit la température de fusion du cristal. Elle permet donc de relier les températures de fusion de la matière en grand volume tel que trouvé expérimentalement (T_f^0) et la température de fusion des lamelles (T_f).

L'équation de Gibbs-Thomson montre l'influence de la tension de surface et de l'enthalpie de fusion sur la température de fusion du cristal.

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f l} \right) \quad [I.6]$$

Comme décrit par l'équation 6, il est possible d'établir une relation linéaire entre la température de fusion et l'inverse de l'épaisseur de la lamelle (l). En effet, la température de fusion augmente lorsque l'épaisseur de la lamelle cristalline (l) augmente. Cela s'explique par la restriction du mouvement qui est plus grande avec un plus grand nombre de CH_2 . En effet, une plus grande chaîne, c'est-à-dire une lamelle plus épaisse, est restreinte dans ses mouvements et aura donc besoin d'un plus grand apport d'énergie pour se mouvoir. Cet apport d'énergie plus élevé se traduit en une température de fusion plus élevée.

Les lamelles cristallines possèdent une surface spécifique grande, leur énergie de surface ne peut donc pas être négligée. Cette contribution (σ_e) doit donc être introduite lorsqu'on décrit mathématiquement la fusion. L'équation de Gibbs-Thomson a été prouvée expérimentalement et traduit très bien le comportement de polymères comme le polyéthylène (7).

L'enthalpie de fusion de la lamelle cristalline impacte également la température de fusion, comme il est possible de voir dans l'équation 7. L'énergie libre de Gibbs s'écrit en fonction de l'enthalpie et l'entropie.

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad [I.7]$$

Cette relation décrit l'état macroscopique de la matière. À la température de fusion, l'énergie libre de Gibbs est nulle. Il est donc possible de réécrire l'équation 7 afin d'obtenir une relation directe entre la température de fusion et le rapport de l'enthalpie sur l'entropie.

$$T_f^0 = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \quad [I.8]$$

Ainsi, si la variation d'entropie augmente, la température de fusion diminue. Il est possible d'augmenter l'entropie du liquide en augmentant la rigidité des chaînes. De plus, une augmentation de l'enthalpie

(ΔH), par exemple grâce à l'augmentation d'interactions, augmente la température de fusion. Ces paramètres vont également affecter la température de transition vitreuse.

Dans l'ensemble canonique, généralement utilisé en simulation moléculaire, c'est plutôt l'énergie libre d'Helmholtz qui traduit la spontanéité d'une réaction et non l'énergie libre de Gibbs. Dans cet ensemble, le nombre de particules, le volume et la température sont constants. Nous reviendrons sur le sujet au chapitre 2. L'expression de l'énergie libre d'Helmholtz met en lien l'énergie interne (U), la température et l'entropie, comme décrite dans l'équation 9.

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad [I.9]$$

Sachant qu'à l'équilibre, comme c'est le cas pour la température de fusion puisqu'il s'agit d'une transition de 1^{er} ordre, l'énergie libre d'Helmholtz est égale à 0, il est possible de réécrire l'équation 9 sous la forme ci-dessous.

$$\Delta_f S = \frac{\Delta_f U}{T_f} \quad [I.10]$$

L'entropie du système est égale au rapport de l'énergie interne et de la température de fusion. Il sera donc possible de calculer l'entropie de fusion, comme il sera discuté au chapitre 2.

I.3.3 Influence

Les propriétés thermiques des polymères, telles les températures de transition thermique, sont notamment affectées par la masse molaire, l'architecture, la rigidité de l'unité de répétition ainsi que les interactions entre celles-ci. Généralement, une masse molaire élevée augmente la température de fusion. De plus, une grande rigidité du polymère augmente les deux transitions thermiques. Il est possible d'observer une discontinuité dans l'énergie ou des propriétés reliées à l'énergie libre de Gibbs lors des transitions thermiques. Dans le cas qui nous intéresse, soit la température de fusion, celle-ci influence les propriétés reliées à l'énergie libre de Gibbs, comme il est possible de voir à la figure 7.

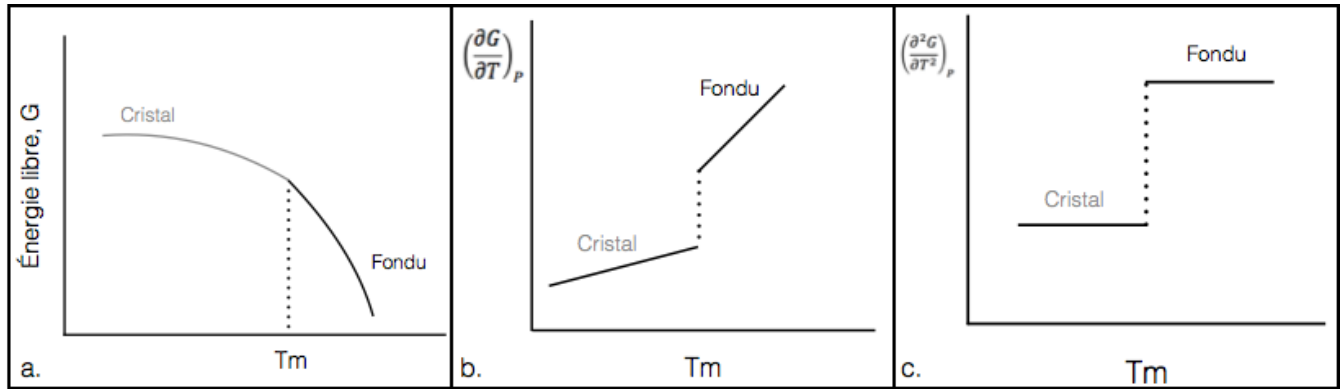


Figure 7: Impact de la température de fusion sur certaines propriétés. L'énergie libre à la figure a, les propriétés reliées à la première dérivée de celle-ci à la figure b et les propriétés reliées à la deuxième dérivée de celle-ci en c. (8)(9) (10)

Rappelons ici que la différentielle totale de l'énergie libre de Gibbs s'écrit sous la forme :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad [I.11]$$

La figure 7.a est un graphique de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température. L'analyse de ce graphique montre que la température de fusion se trouve au point d'inflexion de la courbe. La variation de l'énergie libre de Gibbs constant à la température de fusion est nulle. En effet, ce point d'inflexion représente le passage de l'état cristallin à l'état fondu comme imagé. La figure 7.b est un graphique des propriétés de la première dérivée de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température. Ces propriétés sont reliées au volume (V), à l'enthalpie (H) et à l'entropie (S). La température de fusion est alors identifiable par une discontinuité de ces propriétés. Cette discontinuité est identifiable par un changement de pente à la température de fusion. Pour la figure 7.c, la température de fusion est identifiable par un saut dans les propriétés de la deuxième dérivée de l'énergie libre de Gibbs. Ces propriétés sont notamment la capacité calorifique, le coefficient d'expansion et la conductivité thermique.

Lorsqu'on analyse les propriétés de l'énergie libre d'Helmholtz de la même façon, on obtient un comportement similaire. Les propriétés associées à la première dérivée de l'énergie libre d'Helmholtz sont toutefois le volume, l'entropie et l'énergie interne (U).

I.4 Modélisation moléculaire des polymères

I.4.1 Principe général

Tout le principe de la modélisation moléculaire évolue autour d'une équation primordiale : l'équation de Schrödinger.

$$H\psi = E\psi \quad [I.12]$$

Ainsi, l'opérateur Hamiltonien (H) agit sur la fonction d'onde (ψ), ce qui est égal au produit de l'énergie (E) et de la fonction d'onde. Les forces agissantes sur les particules du système sont représentées grâce à cet Hamiltonien. Il est pratiquement impossible de résoudre cette équation de façon analytique, à l'exception de système contenant un électron tel l'atome d'hydrogène (11). Il est toutefois possible d'approximer la solution à cette équation et c'est ce que la modélisation moléculaire s'efforce de faire. Dans le cas de la dynamique moléculaire, ce qui nous intéresse pour notre étude, il s'agit d'une méthode dite empirique. La dynamique moléculaire est un outil permettant d'animer le système désiré, grâce à l'intégration des équations de mouvement. Un atome, d'un composé à l'autre, perçoit des environnements électroniques comparables donc son énergie d'interaction avec d'autres atomes change peu (11). Ce concept permet d'appliquer le principe de transférabilité propre à la construction d'un champ de forces. En effet, comme les atomes au sein d'une même molécule subissent des environnements électroniques similaires, il est possible de moyenner cet environnement. Ainsi, en dynamique moléculaire, l'effet électronique moyen perçu par un noyau peut être transféré vers d'autre molécule. L'effet électronique est dans ce cas-ci décrit par les champs de forces. Donc la dynamique moléculaire utilise des champs de forces pour simuler l'environnement électronique que subissent les atomes du système.

I.4.2 Champs de forces

Les champs de forces sont basés sur le terme de transférabilité. L'environnement électronique d'un atome influence la longueur de liaison et l'angle de valence. Ainsi, si celui-ci varie les deux autres paramètres varient également jusqu'à atteindre l'équilibre décrit par le modèle mathématique du champ de forces. Le champ de forces doit donc décrire les interactions présentes dans la molécule. Celles-ci se divisent en deux grandes catégories soit les interactions liantes et les interactions non liantes, comme il est possible de voir à l'équation 13.

$$V = \{V_{liant}\} + \{V_{non-liant}\} \quad [I.13]$$

Le terme V est associé à l'énergie potentielle totale. Le terme des interactions liantes est associé aux atomes liés ensemble et donc dépend des liaisons, des angles de valences et des angles dièdres. Le terme non liant, quant à lui, est associé aux atomes non liés. La définition des atomes non liés varie selon le champ de forces, mais habituellement une différence de 3 atomes suffit à dire qu'ils sont non liés. Ce terme dépend également du rayon de troncation sélectionné, c'est-à-dire la distance à laquelle ce terme est tellement petit qu'il devient négligeable et dont la contribution énergétique à partir de cette distance est nulle. Il est possible de prendre ces deux grandes catégories et les diviser en sous-catégories. On obtient alors la formule suivante :

$$V = \{ \sum_{liaisons} V_{\text{élongation}} + \sum_{angles} V_{\text{courbure}} + \sum_{dièdres} V_{\text{torsion}} \} + \{ \sum V_{VDW} + \sum V_{Coulomb} \} \quad [I.14]$$

On obtient donc 3 sous-termes pour les interactions liantes et 2 sous-termes pour les interactions non liantes. Les forces liantes peuvent être séparées en 3 termes soit élongation, courbure et torsion, tel que schématisé à la figure 8.

Il est encore possible d'avancer la formule en 14, en précisant l'expression mathématique de chacun des termes. Le terme des forces liantes devient donc :

$$\{V_{liant}\} = \{k_r(R - R_0)^2 + k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + V_n[1 \pm \cos(n\varphi)]\} \quad [I.15]$$

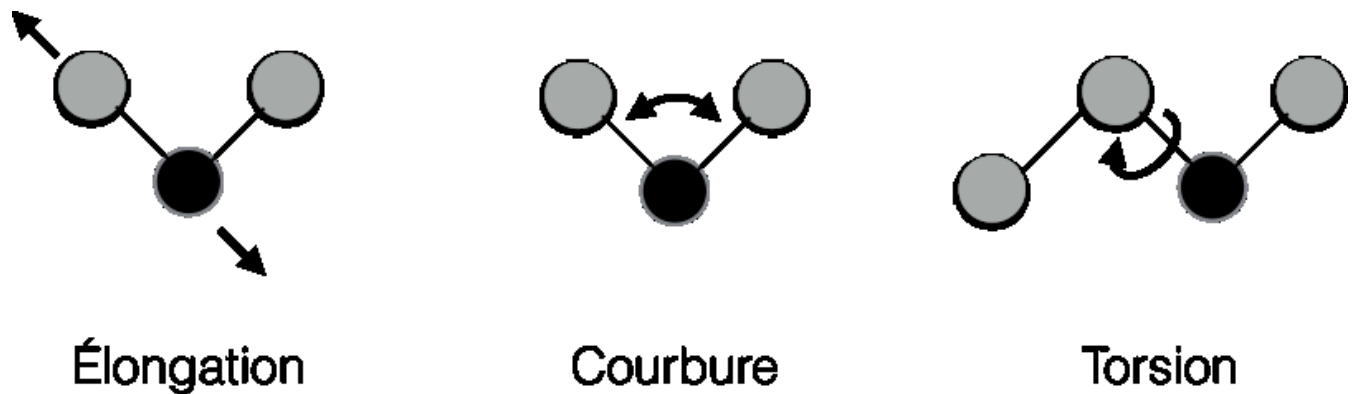


Figure 8: Schéma représentant les 3 termes des forces liantes pour un champ de forces.

Le terme d'élongation est décrit par une fonction harmonique, puisque celui-ci est régi selon le comportement d'un ressort. La constante de raideur associée est de k_r . Le terme de courbure peut également s'écrire sous la forme d'une fonction quadratique. Quant au terme de torsion, ce dernier permet de déduire la mobilité des chaînes de polymères. En effet, le terme de torsion permet de décrire les différents angles dièdres tels les états trans (t) à 180° , gauche (g) à 60° et gauche prime (g') à -60° .

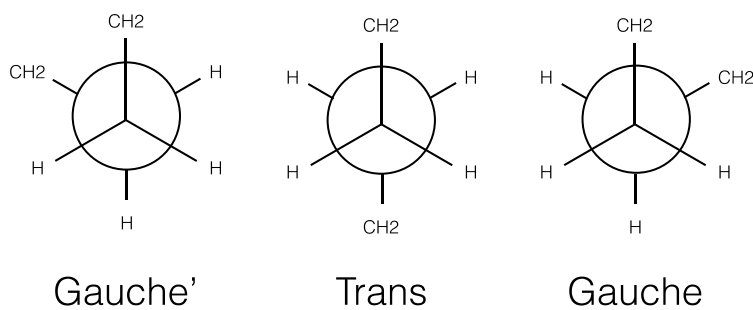


Figure 9: Schéma représentant les 3 états les plus probables pour une liaison, selon 3 angles dièdres qui sont gauche prime, trans et gauche.

Ces trois états, montrés ci-haut à la figure 9, sont les plus probables puisqu'ils se trouvent dans un puits d'énergie potentielle comme on peut le voir à la figure 10, ci-dessous. En effet, leur probabilité est plus élevée que le reste des angles possibles, car ils minimisent les effets d'encombrements stériques.

Toutefois, la hauteur d'un puits, donc la différence d'énergie entre les 3 états, dépend beaucoup des groupes présents sur la molécule.

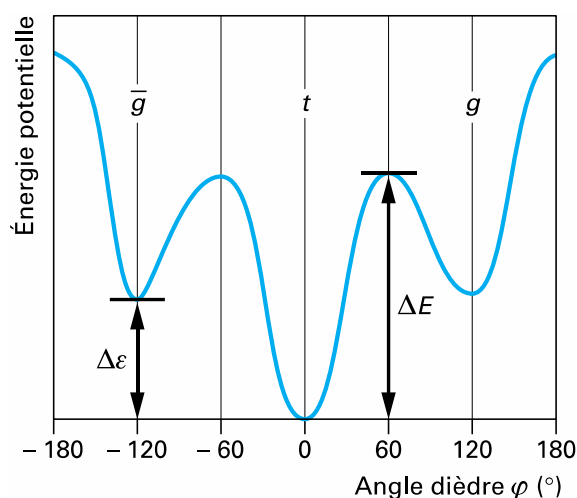


Figure 10: Schéma de l'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre défini par 4 atomes de carbone pour une molécule de butane obtenu par DFT (11)

Le système d'angle référentiel est différent lorsque les résultats sont obtenus par DFT comme montré dans la figure précédente. Dans ce système de références, l'angle trans est considéré comme un angle dièdre de 0° alors qu'il y a une différence de 120° avec les angles gauche et gauche moins. (11) Alors qu'habituellement l'angle trans est de 180° et les angles gauche et gauche moins sont respectivement de 60° et -60° .

Dans le cas du butane, l'état trans est le plus stable, puisqu'il se trouve au fond du plus grand puits de potentiel. Il est donc nécessaire de fournir une certaine énergie (ΔE) pour changer de conformations. Plus cette différence d'énergie est grande, plus de temps le polymère passe dans l'état trans. Comme il est possible de voir à l'équation 15, la formule mathématique pour calculer l'énergie de torsion comprend un terme V_n soit la hauteur de potentiel. Celle-ci peut être calculée grâce à la figure 10. Le terme V_n est alors l'énergie nécessaire pour franchir la barrière et aller vers le plus bas puit de potentiel. Les autres termes sont n la périodicité de la rotation alors que φ est l'angle dièdre de torsion.

Quant au terme qui exprime les interactions non liantes, comprenant les énergies faibles de Van der Waals et les interactions électrostatiques de Coulomb on peut le réécrire comme :

$$\{V_{non-liant}\} = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] + \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad [I.16]$$

Les interactions de Van der Waals sont composées de deux termes, un terme répulsif et un terme attractif. Le terme répulsif stipule que deux noyaux ne peuvent se retrouver au même emplacement, il s'agit donc d'un terme à courte portée. Le terme attractif quant à lui est composé d'interactions à longue portée. Le terme attractif est composé des forces de Keesom, soit les forces dipolaires, des forces de Debye, soit les forces de polarisation et des forces de London, soit les forces de dispersion. Le terme électrostatique de Coulomb compte toutes les interactions polaires. C'est pourquoi dans son équation mathématique, il prend en compte les charges partielles des atomes (q et q'). Les termes au dénominateur sont r pour la distance de séparation des deux atomes en interaction, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ la constante diélectrique effective.

Un système à l'équilibre est nécessaire afin d'avoir des résultats concluants en dynamique, des minimisations sont préalables (11). Les minimisations permettent à la configuration d'atteindre un puits de potentiel où se trouve alors, soit des minimas locaux ou le minimum global. Le minimum global est la configuration possédant l'énergie potentielle la plus basse, dans le cas du butane il s'agit de la configuration trans. Un minimum local, quant à lui, est une configuration se trouvant au fond d'un puits de potentiel, mais qui n'est pas le puits de potentiel possédant l'énergie la plus basse. Il faut donc franchir une barrière d'énergie pour passer d'une configuration à l'autre, nécessitant l'apport d'énergie dans le système. Lorsque le système commence à vibrer, grâce à l'apport d'énergie, la molécule va vibrer autour de son minimum.

Une fois le système de départ stable, il est possible d'effectuer des dynamiques moléculaires où le système est animé grâce à l'intégration des équations de mouvement (11).

I.4.3 Conditions périodiques aux limites

Les conditions périodiques aux limites sont un artifice de simulation qui permet de conserver un nombre d'atomes constant tout en simulant la phase amorphe. L'application de cette condition s'assure

que si un atome sort de la cellule d'un côté il rentre automatique du côté opposé, comme il est possible de voir à la figure 11.

Comme il est imagé à la figure 11, lorsque l'atome en vert sort par la gauche de la cellule il rentre immédiatement par la droite de la même cellule. Une autre façon de visualiser les limites de conditions périodiques est de se représenter le système répliqué dans toutes les directions. Cette technique permet de conserver la densité au sein du système.

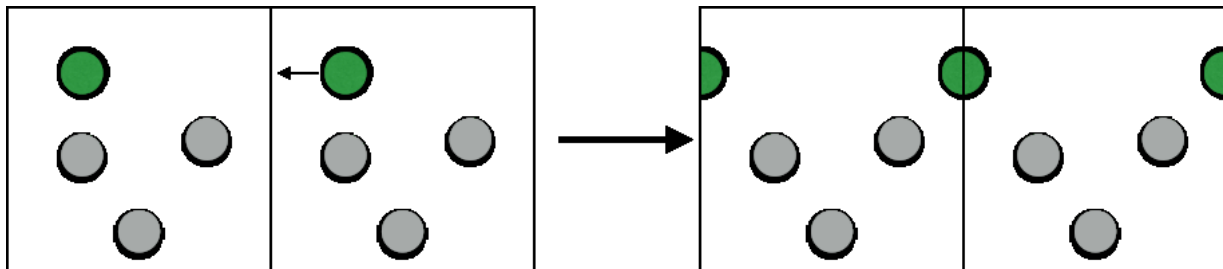


Figure 11: Représentation en 2D de la condition aux limites périodiques

Cette technique peut toutefois générer un problème. Si la cellule n'est pas assez grande ou le rayon de troncature trop élevé, un atome peut voir deux fois le même atome, soit l'atome et l'image de ce dernier dans l'autre boîte. C'est pourquoi des systèmes doivent respecter la convention de l'image minimale. Le rayon de troncature est la limite à laquelle les interactions non liées sont tellement minimales qu'elles ne seront plus calculées par le système.

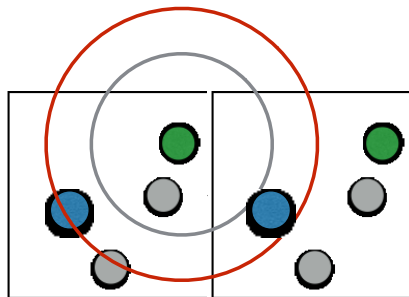


Figure 12: Représentation de la convention de l'image minimale

Comme il est possible de voir à la figure 12, lorsqu'on analyse l'atome vert, le premier rayon de troncature en gris est correct. Un rayon de troncature est trop élevé si à l'intérieur de celui-ci on

retrouve une molécule et l'image de cette molécule dans la boîte voisine. Ainsi, le rayon de troncation en rouge n'est pas permis puisque dans ce dernier on voit la particule bleue dans la même cellule que notre atome, mais également l'image de la particule bleue dans la cellule voisine. Le rayon de troncation en rouge est trop grand pour le système et l'utilisateur se doit de prendre celui représenté en gris. Ce rayon de troncation ou « cutoff » en anglais est sélectionné par l'utilisateur. Ce dernier doit être plus petit que la grandeur de la boîte, sinon l'atome voit sa propre image dans la boîte voisine ce qui mène à des erreurs de calcul. Il s'agit du seuil à partir duquel les interactions non liantes ne sont plus calculées. Il se situe habituellement entre 8 et 10Å lorsque les termes de Lennard-Jones sont utilisés pour décrire les interactions non liantes de Van der Waals, comme c'est le cas ici.

I.4.4 Simulation moléculaire

La simulation moléculaire peut être définie comme une expérience réalisée par un ordinateur à partir d'un modèle moléculaire. La dynamique moléculaire est une technique de simulation qui observe le comportement du modèle dans le temps. Cette technique nécessite tout d'abord les positions initiales de tous les atomes, décrites dans le modèle. Ces positions sont soumises à des vitesses. Dans le cas de cette étude, la vitesse est déterminée à partir de la connaissance de la température. L'ensemble des vitesses sont généralement choisies afin d'obéir à une distribution de Boltzmann pour une certaine température. Le momentum des atomes est ensuite calculé. Grâce au champ de forces, on connaît les forces exercées sur le système. Il est ainsi possible de calculer la position des atomes l'instant d'après. On procède de la sorte pour toute la durée de la dynamique en recalculant l'énergie des atomes à chaque pas d'intégration de temps, car elle donne la force qui mène aux vitesses via la connaissance de l'accélération (12).

Afin d'avoir des résultats concluants, il est donc important d'avoir un champ de forces approprié. Dans le cas de cette étude, il s'agit du Polymer specific Consistent Force Field ou PCFF. Ce champ de forces a été créé spécifiquement pour représenter l'environnement électronique des polymères, en ajustant les termes de paramétrisation des formules de mouvements vus précédemment.

Afin d'intégrer les équations de mouvements, l'algorithme de Verlet est utilisé. Cet algorithme utilise les positions, les vitesses et les accélérations pour calculer le pas suivant. Le pas d'intégration est de

1fs, limité par l'algorithme utilisé soit l'algorithme de Verlet (11). Ce pas d'intégration est la durée pendant laquelle les vitesses et les accélérations sont conservées. Il est tout de même possible d'étudier le plus petit mouvement de la molécule (élongation des liens C-H) puisque celui-ci est de l'ordre des 10fs.

La méthode des sommations d'Ewald permet de calculer les interactions électrostatiques, décrites précédemment (11). Dans une simulation, la température est en fait directement proportionnelle à l'énergie cinétique du système (11). Le rayon de troncation est la limite à laquelle les interactions non liantes sont tellement minimales qu'elles sont dites nulles. L'équation de Nosé-Hoover permet de garder cette dernière constante et donc d'avoir un ensemble où la température varie peu (11).

I.4.5 Modélisation de la température de fusion du polyéthylène

Afin d'obtenir de bons résultats lors du calcul de la température de fusion, on se doit d'avoir un système qui représente bien le polyéthylène. Sachant que la température de fusion au niveau du microscopique ou dans le nanoscopique comme dans le cas présent est régulé selon l'équation de Gibbs-Thomson, il y a trois facteurs majeurs à prendre en considération. En effet, l'équation de Gibbs-Thomson s'écrit, comme vue dans la section 1.3.2 à l'équation 6, en fonction de la longueur de la lamelle(l), l'énergie de surface(σ_e) et la variation d'enthalpie du système à la température de fusion (Δh_f). Ces trois facteurs sont à prendre en considération lors de la création de nos systèmes.

Tout d'abord, la première étude effectuée par notre groupe de recherche sur le polyéthylène concernait l'épaisseur de lamelle. Cette étude effectuée par Noureddine Metatla et al (13) avait comme objectif de savoir si l'équation de Gibbs-Thomson pouvait être décrite par simulation atomistique. Comme décrit plus tôt dans la section 1.3, il existe une relation linéaire entre l'inverse de la largeur de la lamelle et la température de fusion. Ainsi, dans cette étude, des chaînes alcanes de différentes longueurs ont été analysées afin d'obtenir leurs températures de fusion et pouvoir révéler cette relation. Lorsque les courbes des résultats obtenus par simulation et obtenus expérimentalement sont comparées, on observe une différence d'environ 40K, comme il est possible de voir à la figure 13.

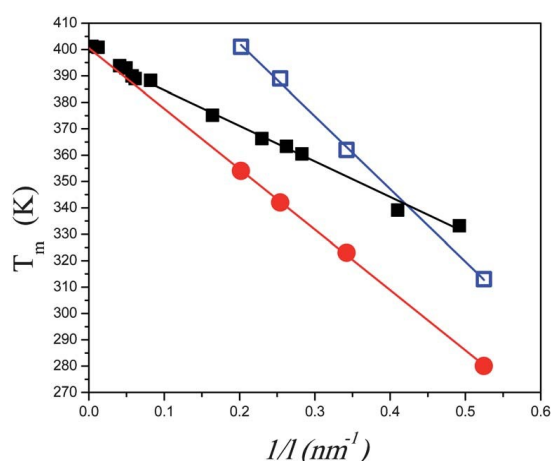


Figure 13: Graphique de la température de fusion en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la lamelle cristalline pour des alcanes simulés en bleu, expérimentaux en rouge et des polyéthylènes fonctionnalisés en noir par calorimétrie à balayage différentielle. (13)

Les polyéthylènes ont été fonctionnalisés avec divers monomères polaires distribués de façon aléatoire dans la chaîne. Les monomères utilisés sont le méthyl acrylate, le tert-butyl acrylate et le N-vinyl pyrrolidinone. Bien que l'ordonnée à l'origine soit semblable pour les alcanes expérimentaux en rouge et les polyéthylènes fonctionnalisés en noir, on observe une différence dans leur courbe. Cette différence est due à la différence de tension interfaciale entre les alcanes et un polyéthylène possédant des groupements polaires (13). L'environnement d'un nano cristal influence donc la température de fusion de celui-ci.

En effet, les résultats obtenus par simulation surestiment la température de fusion. Toutefois, les pentes des deux courbes de tendances linéaires sont similaires. Ainsi, au lieu de tracer la température de fusion en fonction de l'inverse de la longueur de la lamelle, on trace plutôt le rapport de la température de fusion sur la température de fusion infinie du cristal qui est extrapolée de la droite de Gibbs-Thomson. Lorsque ce graphique est tracé, on obtient une bonne corrélation entre les deux résultats, comme il est possible de voir au graphique 14 ci-dessous.

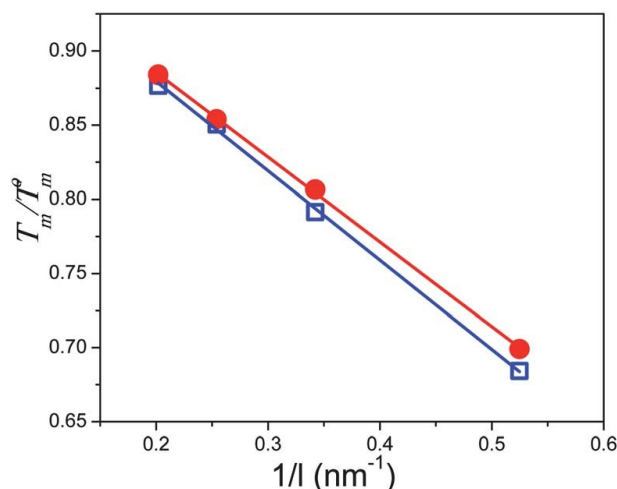


Figure 14: Graphique du rapport de la température de fusion sur la température de fusion infinie du cristal en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la lamelle cristalline pour des alcanes simulés en bleu et expérimentaux en rouge. (13)

Cette étude corrèle donc l'influence de la longueur des chaînes alcanes présentes dans la lamelle et leur température de fusion. Toutefois, le décalage de la température de fusion d'environ 30K laisse croire que le modèle pourrait être amélioré. En effet, la température de fusion dépend également de l'environnement du système. Cet environnement est lui-même influencé par les contributions des tensions de surface. Ainsi, de cet article (13) on tire les conclusions que bien que la température de fusion du cristal soit influencée par la largeur de la lamelle, l'environnement du système ne peut être négligé.

Afin de révéler l'impact de l'environnement sur la température de fusion, un nano cristal de polyéthylène a été encastré dans une phase amorphe (14). Comme discuté un peu plus tôt, bien que la largeur de la lamelle cristalline ait un grand impact sur la température de fusion, il ne faut pas négliger l'apport de l'énergie de surface et de la variation d'enthalpie. Mettre le cristal dans un environnement amorphe impacte ces deux apports. Tout d'abord, il est possible d'observer des interactions de types non liantes entre les particules du système cristallin et du système amorphe. Ces interactions vont avoir un impact sur l'enthalpie et l'entropie du système. En effet, ces dernières vont diminuer la mobilité des atomes créant ces liens, donc les atomes présents à la surface du nano cristal. Ceci affecte directement l'entropie du système, en effet celle-ci diminue. Cette diminution d'entropie se traduit par une augmentation de la température de fusion. Rappelons l'équation I.8 à la section 1.3 qui dicte que la température de fusion est égale au rapport de l'enthalpie sur l'entropie. L'enthalpie obtenue par cette simulation, 256J/g, est toutefois comparable à celle obtenue expérimentalement pour des cristaux de

polyéthylène de basse densité, 280J/g (15). De plus, dans cette étude, les valeurs de tensions de surface obtenues sont de 25dyne/cm. Alors que les valeurs publiées dans la littérature sont de 26.8 ± 0.4 dyne/cm (14). Encore une fois, les résultats obtenus par simulation sont conformes aux valeurs expérimentales. En conclusion, cette étude montre que les interactions entre les atomes présents dans la phase cristalline et la phase amorphe influencent la température de fusion. En effet, comme ces interactions ont tendance à diminuer la mobilité par le fait même elle augmente la température de fusion. Toutefois, elle diminue la tension de surface présente dans le système.

Ainsi, dans la première étude, on constate l'importance de bien choisir la largeur de la lamelle cristalline puisque celle-ci a un grand impact sur la température de fusion. Dans la deuxième étude, on s'aperçoit que mettre le système cristallin dans une phase amorphe permet de créer des interactions intermoléculaires. Ces dernières mènent à trois résultats majeurs. Premièrement, elle diminue l'entropie du système en influençant la mobilité des atomes. Deuxièmement, l'enthalpie du système obtenue est en corrélation avec celle reportée expérimentalement. Dernièrement, il y a une diminution dans la tension de surface qui est expliquée par la réduction de l'entropie des atomes en surface du système cristallin. Donc, les études qui ont été faites jusqu'à présent concernent la largeur de la lamelle, la tension de surface et l'enthalpie. Ainsi, dans cette étude, on doit se pencher plus sur le côté entropique. En effet, la dernière étude montre de très bons résultats à l'exception de sa température de fusion trop élevée ($\approx 600\text{K}$), qui est probablement due à une représentation de la contribution entropique trop basse.

I.5 Objectif du projet

Cette étude porte donc sur l'apport d'entropie du système. En effet, elle a pour but de créer un système comportant une contribution d'entropie plus élevée qu'auparavant afin de mieux reproduire la réalité. En augmentant la partie amorphe, l'entropie de la phase solide augmente. Pour ce faire, les chaînes alcanes présentes dans la lamelle cristalline seront reliées entre elles par des segments amorphes. Ces repliements ont pour objectif d'augmenter la compréhension de l'influence de la contribution amorphe des chaînes polymères sur la température de fusion. Ainsi, les systèmes étudiés comporteront une contribution amorphe au sein de la partie cristalline. Il s'agit de systèmes cristallins comportant deux types de repliements, soit des repliements adjacents et non adjacents, comme expliqué plus tard au chapitre 1.

1.1 Création des systèmes

Les systèmes sont créés grâce au programme Materials Studio modeling 4.0. La maille cristalline du polyéthylène est créée à partir des données de Prateek (Jha) (16). Celle-ci est de type orthorhombique avec un groupe spatial *Pnam* et possède 4 groupes CH₂, soit deux monomères. Les paramètres de mailles sont $a = 7.350\text{\AA}$, $b = 4.998\text{\AA}$ et $c = 2.572\text{\AA}$. Avec les coordonnées fractionnaires, présentes au tableau 1, il est possible de construire la maille cristalline. Afin d'obtenir les coordonnées, il suffit de multiplier les coordonnées fractionnaires avec le paramètre de maille correspondant. Il suffit de rentrer ces coordonnées et les paramètres de mailles de ces deux groupes CH₂. La symétrie réplique ces deux groupes afin d'obtenir les 4 groupes CH₂ de la maille primaire du polyéthylène.

Tableau 1. Tableau contenant les coordonnées fractionnaires du cristal orthorhombique de groupe spatial *Pnam* du polyéthylène.

Atomes	X	Y	Z
C ₁	0,0442	0,0599	0,2500
H ₁₁	0,1864	0,0115	0,2500
H ₁₂	0,0271	0,2776	0,2500
C ₂	-0,0442	-0,0599	-0,2500
H ₂₁	0,1864	-0,0115	-0,2500
H ₂₂	-0,0271	-0,2776	-0,2500

Dans la version du logiciel MS modeling utilisé, c'est-à-dire la version 4.0, le groupe spatial *Pnam* n'est pas présent. La solution est donc de sélectionner le groupe spatial *Pnma*. Ce groupe spatial possède les mêmes opérations de symétrie dans l'axe des x que le groupe spatial désiré. Toutefois, les opérations de symétrie présentent dans le groupe spatial *Pnam* dans l'axe de y correspondent aux opérations présentes dans l'axe des z de l'autre groupe spatial. Cette inversion est aussi présente pour les opérations de symétrie de l'axe des z qui correspond à l'axe des y dans le groupe spatial *Pnma*.

Ainsi, les coordonnées des axes des y et des z doivent être inversées afin de respecter les bonnes symétries pour le polyéthylène. Il est également nécessaire d'inverser le b et le c des paramètres de mailles. Les nouveaux paramètres de mailles sont $a = 7.35\text{\AA}$, $b = 2.572\text{\AA}$ et $c = 4.998\text{\AA}$. Les prochaines mentions des paramètres de mailles feront référence à ces nouveaux paramètres de mailles, et non à ceux présentés précédemment correspondant au groupe spatial *Pnam*. Une fois ces inversions effectuées, la maille cristalline présente à la figure 15 ci-dessous est obtenue.

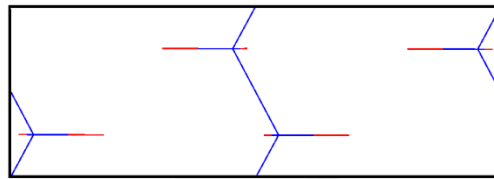


Figure 15: Structure cristalline du polyéthylène, réalisé sur MS modeling selon les données de Prateek.

Comme nous voulons étudier le repliement au sein des lamelles cristallines, nous ne pouvons pas nous contenter de quelques répliques de la structure cristalline. En effet, la largeur du système à l'étude doit être équivalente à la largeur d'une lamelle cristalline. Comme cette largeur est connue, soit de 100 \AA (10nm), le système sera répliqué 38 fois pour avoir une largeur de $97,736\text{ \AA}$. Afin de stabiliser le système, la cellule doit également être répliquée dans les deux autres directions. La structure cristalline est donc répliquée 5 fois dans l'axe des x (a) en plus des 38 fois dans l'axe des y (b) afin de respecter la largeur des lamelles cristallines. Cette manipulation de la structure cristalline correspond à la première étape de la figure 16. À cette étape, aucune opération n'est effectuée dans l'axe des z (c). L'opération dans l'axe des x a été effectuée afin de stabiliser le système. Une étude préalable a été effectuée afin de déterminer la grosseur minimale de la boîte stable.

Trois configurations seront à l'étude : la configuration cristalline, la configuration adjacente et la configuration hybride. La configuration cristalline c'est-à-dire le cristal ne possède pas de repliement. Ainsi la deuxième étape pour la création de cette configuration est simplement de saturer les CH_2 en bout de chaîne en leur ajoutant un hydrogène. Les deux autres configurations ont été préalablement discutées dans l'introduction. Rappelons que le modèle adjacent ne possède que des repliements serrés où chaque chaîne se poursuit dans le site voisin, alors que le modèle hybride est composé de 65% de ce

type d'entrée et de 35% d'entrées non adjacentes. Ces entrées non adjacentes possèdent une large partie amorphe et ne réentrent pas dans le cristal par la chaîne voisine. Il suffit maintenant de déterminer la longueur, c'est-à-dire le nombre de CH_2 , de ces deux types de segments amorphes.

Le segment amorphe de type adjacent possède, pour le polyéthylène, environ 5 CH_2 . Ce segment possède des angles gauches et gauches primes afin de faciliter le repliement de la chaîne vers son voisin immédiat (17). Lorsque les repliements sont ajoutés, puis suivis d'une minimisation sur le logiciel de MS modeling, il a été remarqué qu'occasionnellement l'angle présent entre les deux derniers carbones de la chaîne cristalline était modifié. L'angle présent n'étant plus trans, c'est comme si le dernier carbone de la chaîne appartenait maintenant au repliement. Ainsi, afin de tenir compte de ce phénomène, des repliements de 4 à 5 CH_2 seront utilisés afin de représenter les segments de type adjacent.

Il a été plus difficile de trouver des informations sur les segments amorphes composant l'entrée non adjacente. Tout d'abord, dans un article de Yu Song, ce dernier prend des repliements de 3 à 5 fois plus grands que ceux utilisés pour ces repliements adjacents (18). Toutefois, dans son article, ces repliements adjacents ne possédaient qu'un seul monomère. Si, toutefois, nous utilisons les mêmes proportions alors les repliements devraient être de 15 à 25 CH_2 . Dans un de ces articles, Hoffman estime que la distance entre les carbones présents aux extrémités des repliements non adjacents est d'environ 22 Å (19). Sachant que la distance entre chaque carbone d'une liaison est entre 1,2 et 1,54 Å, il est possible de calculer le nombre de carbones présents dans cette chaîne. Ces calculs donnent une approximation de 14 à 18 groupes de CH_2 . De plus, dans un article de Yoon et Flory, ils utilisent des repliements de 15 liens après la sortie de la chaîne alcane (20). Un autre article stipule que les repliements devraient avoir un minimum de 10 groupes de CH_2 et en moyenne 20 groupes de CH_2 (21). Les quatre articles confirment bien l'ordre de grandeur des repliements à utiliser. Ainsi, pour la représentation des repliements non adjacents des segments de 14 à 25 groupes de CH_2 seront utilisés. Des segments plus longs, c'est-à-dire jusqu'à 25 groupes de CH_2 plutôt que 18 groupes de CH_2 permettent d'avoir une plus grande partie amorphe et donc un plus petit degré de cristallisation, comme il sera discuté au chapitre 2.

Ainsi le modèle adjacent sera composé uniquement de repliements serrés de 4 à 5 groupes de CH_2 . Alors que le modèle hybride sera composé à 65% du même type de repliements serrés et de 35% de repliements non adjacents composés de 14 à 25 groupes de CH_2 . Ces deux modèles permettent

d'obtenir des informations sur l'influence des repliements sur la contribution entropique. Rappelons que le but de cette étude a pour objectif d'augmenter la contribution entropique des modèles.

Ces deux types de repliements, soit adjacents ou non adjacents, sont ajoutés par MS modeling au cristal déjà formé. Ils sont créés grâce à la fonction « Sketch atoms » qui permet d'ajouter des atomes au système. Ainsi, on ajoute le nombre de carbones désirés pour relier deux atomes ensemble, selon les conclusions ci-dessus. Puis, il suffit d'utiliser la fonction « adjust hydrogen » pour saturer les carbones d'hydrogènes. Comme les repliements sont faits aléatoirement et ont un impact sur le comportement du système lorsqu'il est soumis à des températures, il est important de créer plusieurs systèmes. Créer plusieurs configurations permet d'effectuer une moyenne et donc d'avoir le comportement général des modèles et de l'impact des repliements, et non d'une configuration. Dans le cas présent, 9 configurations seront créées pour chaque modèle possédant des repliements. Les quantités de carbones utilisées seront variées dans ces 9 différentes configurations, toujours en respectant les normes établies ci-dessus, afin de bien représenter l'aspect aléatoire et le comportement de diverses longueurs de repliements.

Ainsi, 1 configuration pour le modèle cristallin, 9 configurations pour le modèle adjacent et 9 configurations pour le modèle hybride seront analysées pour un total de 19 configurations. La deuxième étape schématisée à la figure 16 diffère pour le modèle sans repliement, soit le cristal, et les modèles possédant des repliements. Pour le premier, il s'agit simplement de saturer les carbones terminaux en les hydrogénant. Alors que pour les modèles avec repliements, il s'agit de l'ajout de repliements selon la technique décrite plus tôt. Une minimisation de 2000 pas est effectuée sur MS modeling une fois cette étape terminée. Un nombre de pas aussi élevé permet d'assurer que les énergies des systèmes sont stables et ne diminueront plus. Ainsi, nous avons déjà un système stable. Puis, afin de finaliser les systèmes, ces derniers sont répliqués 5 fois dans l'axe des z (c). Cette manipulation, présente à la dernière étape de la figure 16, permet d'avoir un système stable lors de la dynamique. Comme pour la manipulation en x à l'étape précédente, cette opération a fait objet d'une étude préliminaire. Un système peut être instable pour plusieurs raisons ; des liaisons peuvent être trop courtes ou trop élevées, des angles peuvent être mal représentés, etc. Un système instable va se délier lors des dynamiques moléculaires, il est donc impératif d'avoir un système stabilisé lors des prochaines étapes.

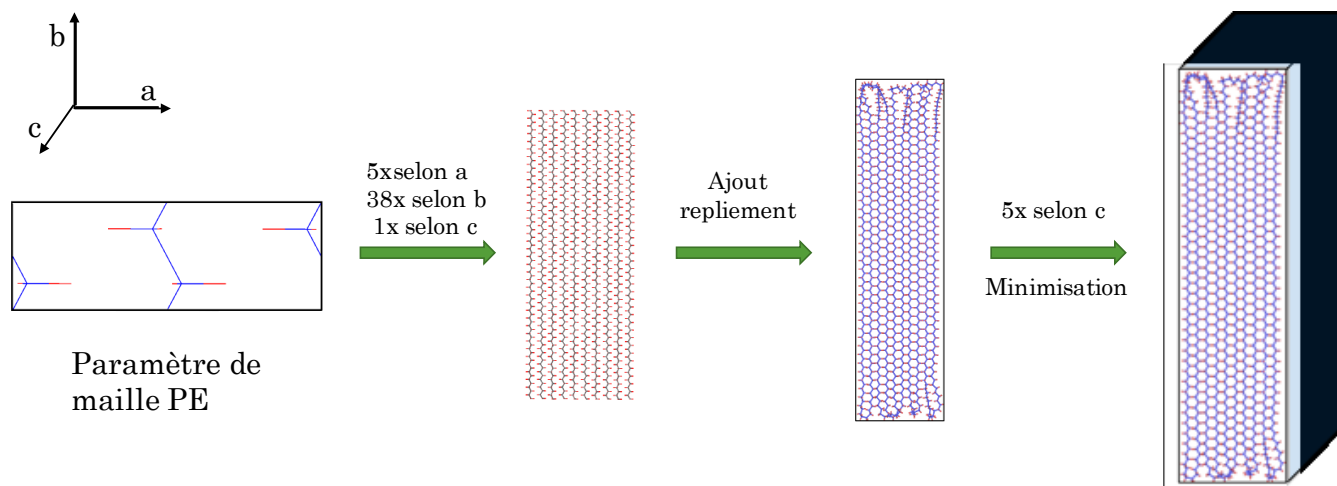


Figure 16: Étapes de création des systèmes, de la maille cristalline jusqu'à la boîte finale.

Les boîtes finales possèdent donc une dimension de $a = 36.750 \text{ \AA}$, $b = 97.736 \text{ \AA}$ et $c = 24.990 \text{ \AA}$. Afin d'éviter que les repliements des configurations hybrides des deux extrémités se voient, c'est-à-dire que les repliements dépasseraient les dimensions de la boîte, une dimension de 110 \AA plutôt que de $97,736 \text{ \AA}$ a été adoptée. Cela permet donc aux repliements de ne pas créer de gêne stérique. Il n'est pas nécessaire d'effectuer cette opération pour le modèle adjacent puisque les repliements ne sont pas aussi amples et entre donc dans la boîte. Grâce à la compression effectuée dans la dynamique moléculaire, ce changement de dimension n'influence pas la densité de façon importante.

1.2 Dynamique moléculaire

Comme décrit au chapitre 1, le champ de forces d'une dynamique moléculaire permet de simuler l'environnement électronique que subissent les atomes dans le système. Le choix du champ de forces est donc très important. Comme discuté précédemment, dans notre étude, le choix s'est arrêté sur le Polymer specific Consistent ForceField ou PCFF. Ce champ de forces a été créé spécifiquement pour représenter l'environnement électronique des polymères et est donc un choix juste pour cette étude.

Les dynamiques moléculaires sont effectuées dans l'ensemble canonique (NVT), c'est-à-dire que le nombre de molécules, le volume et la température sont gardés constants. Afin d'avoir un nombre de

molécules constant, les limites aux conditions périodiques sont utilisées. Le rayon de troncation utilisé est de 9,5Å. Ce rayon de troncation a été utilisé préalablement dans les autres études sur le polyéthylène effectué au sein du laboratoire. Les paramètres suivants sont également les mêmes que choisis préalablement dans les études effectuées au sein du laboratoire. Ainsi, il est possible de comparer les résultats obtenus dans cette étude et ceux obtenus dans les études précédentes (22).

Les dynamiques moléculaires ont été faites grâce au code disponible gratuitement *Lammps* (23). Le système est d'abord soumis à une étape de compression. Cette technique permet d'atteindre l'équilibre mécanique. La position des atomes est alors recalculée afin de diminuer l'énergie totale du système. Afin d'obtenir la structure d'énergie minimale, il a été montré que, pour un système polymérique, la compression hydrostatique uniforme est un outil approprié (23). Cette compression se sépare en deux grandes étapes ; soit une étape initiale de compression puis une étape d'optimisation. La première étape consiste à compresser uniformément avec des variations de pas du bord de la cellule de 0,1Å. La convergence énergétique est alors égale à 10kcal/mol. Grâce à cette première étape, un minimum d'énergie peut être atteint. Ce dernier est ensuite optimisé grâce à des pas de 0,01Å et une convergence énergétique de 0,1 kcal/mol.

Cette première minimisation effectuée par compression est ensuite suivie d'une étape de relaxation. Cette relaxation permet d'enlever tout stress présent dans la structure. Il s'agit de mettre le système à une température de 40K pendant 0,05ns. La troisième étape est de répéter une compression, afin de s'assurer d'avoir une configuration qui est bel et bien dans un minimum d'énergie (22). Une fois que ceci est fait et qu'on a un système à l'équilibre, on peut passer à la dynamique finale. Il s'agit de mettre les systèmes à la température désirée pendant le temps d'analyse choisi puis d'analyser les résultats. En effet, le temps d'analyse sera discuté dans la section discussion. Il faut tout d'abord analyser les températures de 300K à 500K avec des intervalles de 20K. Ceci permet de raffiner la zone d'analyse et d'effectuer dans cette zone une analyse au 10K. Le dernier raffinement permet de cibler la température de fusion avec des intervalles de 5K, donc les mesures de température de fusion possèdent une incertitude de 2,5K. Comme il est possible de voir à la figure 17, le protocole de dynamique moléculaire est dans ce cas-ci une alternance des mêmes deux scripts.



Figure 17: Schéma du protocole de dynamique moléculaire

En effet, il y a le script de compression dilatation qui est identique pour la première étape et la troisième. Il y a, également, le script de température fixe où on impose une température pendant un certain temps au système et où l'on recueille les informations sur le comportement du système à cette température. Ce script est similaire lors de l'étape deux et de l'étape finale, à la différence des températures et des temps d'analyse qui sont différents. Le protocole de dynamique moléculaire est donc une alternance de deux scripts soit l'un de compression/dilatation qui permet d'obtenir une configuration avec une énergie basse et l'autre de température fixe qui permet de tirer de l'information sur le système à la température d'analyse. L'analyse de données se fait sur les résultats de la dernière étape de la dynamique moléculaire. Lors de cette étape, des informations sur le système sortent après le nombre de pas sélectionné. Ces sorties de données permettent d'obtenir des informations sur la configuration à l'étude notamment sur les diverses énergies moyennes des atomes. Ce sont ces données qui sont analysées afin d'obtenir les résultats.

1.3 Analyse

Plusieurs analyses sont possibles selon l'intérêt porté aux propriétés suivantes : les énergies et les entropies, les capacités calorifiques et les déplacements quadratiques moyens.

1.3.1 Énergies et entropies

La première analyse est celle des énergies du système. À chaque sortie de données pendant la dynamique, les énergies du système sont enregistrées. Lors de l'analyse des données, l'énergie du système est moyennée sur tout le temps d'acquisition. Grâce à ces énergies, il est possible d'identifier la

température de fusion. L'énergie est une propriété de la première dérivée de l'énergie libre d'Helmholtz. Ainsi, comme il est schématisé à la figure 18., il y a une discontinuité dans l'énergie à la température de fusion.

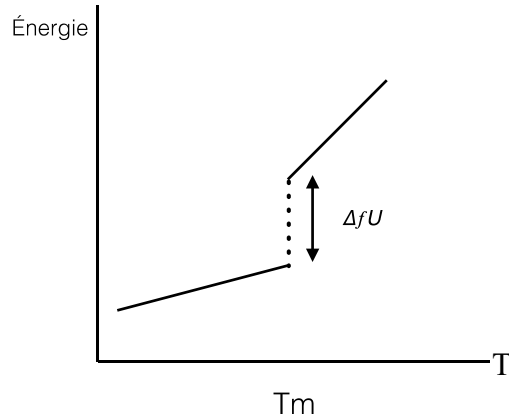


Figure 18: Graphique de l'énergie en fonction de la température montrant la discontinuité présente à la température de fusion (T_m)

Afin d'identifier la température de fusion, il suffit donc de tracer un graphique de l'énergie en fonction de la température. Toutefois, la transition thermique peut être laborieuse à identifier. En effet, il est possible que le saut d'énergie soit difficile à discerner, dans ce cas on peut également observer un changement de pente présent avant et après la température de fusion. Ce graphique peut être tracé pour les différents types d'énergie qui sont donnés. Toutefois, l'analyse de l'énergie potentielle permet d'obtenir l'information sur l'énergie interne et donc l'entropie de fusion.

Comme il est indiqué à la figure 18 ci-dessus, le saut d'énergie potentielle présent à la température de fusion correspond à la différence d'énergie interne entre le solide et le liquide ($\Delta_f U$). Selon l'équation I.9 de l'introduction réécrite ci-dessous, il est possible de relier l'énergie interne avec l'entropie et l'énergie libre d'Helmholtz.

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S \quad [1.1]$$

Comme il a été décrit précédemment, la fusion est un équilibre entre l'état solide et liquide. Par le fait même, la différence d'énergie libre d'Helmholtz entre le liquide et le cristal est nulle ($\Delta A=0$) et on peut réécrire l'équation 1.1 comme suit :

$$\Delta_f S = \frac{\Delta_f U}{T_f} \quad [1.2]$$

Ainsi, comme l'entropie ne dépend que de l'énergie interne et de la température de fusion, il est possible de trouver l'entropie de fusion ($\Delta_f S$) des systèmes analysés. Comme l'entropie de fusion expérimentale est connue, il est possible de comparer ces valeurs avec celles obtenues de nos systèmes.

1.3.2 Capacité calorifique

Par la suite, l'analyse de la capacité calorifique en fonction de la température peut être effectuée. La capacité calorifique est, en fait, l'énergie qu'il faut apporter à un système afin que celui-ci augmente sa température de 1K. Comme nous sommes dans un ensemble canonique, c'est-à-dire à NVT constant, il est inopportun de calculer la capacité calorifique à volume constant selon la formule classique suivante.

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad [1.3]$$

En effet, nous ne sommes pas dans les conditions de la limite thermodynamique pour pouvoir l'utiliser. Le nombre d'atomes et le volume doivent tendre vers l'infini afin de pouvoir utiliser la formule 1.3. Par le fait même, la densité est conservée constante. Dans le cas de la simulation, le nombre d'atomes et le volume sont gardés constants, mais ne tendent pas vers l'infini. De ce fait pour calculer la capacité calorifique, nous utilisons le concept de fluctuations, au cœur de la physique statistique. Comme postulé en thermodynamique, l'énergie interne (U) doit être égale à la moyenne de l'énergie (E). Ainsi, la formule 1.3 peut être réécrite en fonction de l'énergie des systèmes afin d'obtenir la formule suivante.

$$C_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_b T^2} \quad [1.4]$$

Donc, il est aisé de calculer la capacité calorifique pour chaque température d'analyse. Le numérateur s'obtient à partir du fichier de sortie de la dynamique. Lorsque la capacité calorifique est calculée pour chaque température d'analyse, il est possible de tracer un graphique comme ci-dessous.

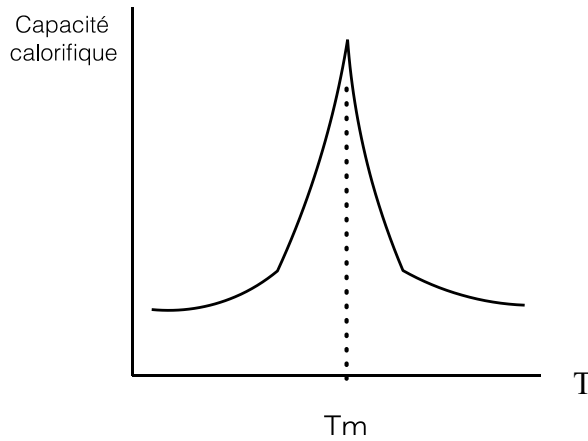


Figure 19: Graphique de la capacité calorifique en fonction de la température.

À la figure 19, la capacité calorifique subit une grande augmentation à la température de fusion. Comme la fusion est un processus où les phases solides et liquides sont en équilibre, il est difficile d'augmenter la température tant que le changement d'état se produit. La capacité calorifique devient très élevée pendant le changement d'état. En effet, un plus grand apport d'énergie est nécessaire pour faire augmenter le système de 1K à la température de fusion. Ce phénomène se traduit, donc, en un pic de la capacité calorifique présente à cette transition thermique.

1.3.3 Déplacement quadratique moyen (MSD)

Le déplacement quadratique moyen ou Mean-Squared Displacement en anglais permet d'analyser le mouvement des atomes dans le système. Le déplacement des atomes est calculé grâce à la différence entre la position des atomes avant la dynamique et la position des atomes pendant celle-ci, comme rapportée à l'équation 1.5.

$$MSD = \langle (r - r_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (r_n(t) - r_n(0))^2 \quad [1.5]$$

Dans l'équation 1.5, r est la position des atomes lors de la dynamique alors que r_0 est la position initiale des atomes dans le système de référence. La MSD est en fait la différence entre ces positions mises au carré puis moyennées sur tous les atomes présents dans le système.

Le déplacement quadratique moyen est tracé en fonction de chaque étape de la dynamique, et ce pour chaque température, comme schématisée à la figure 20.

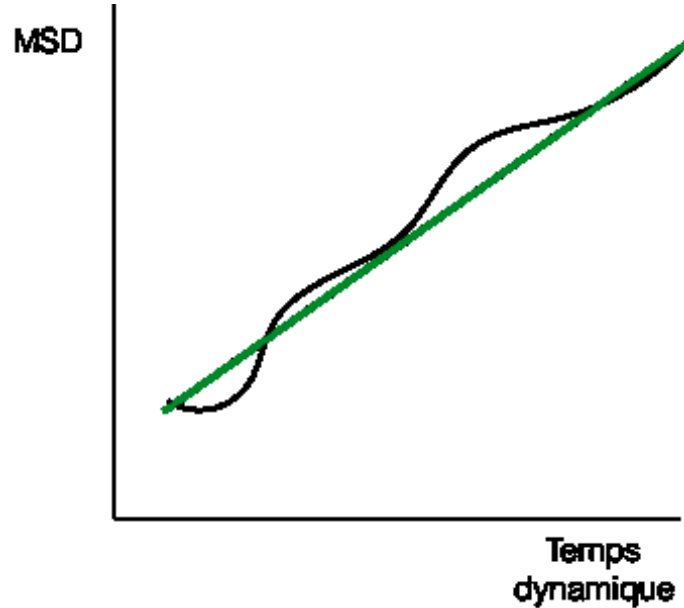


Figure 20: Déplacement quadratique moyen en fonction du temps de la dynamique pour une température donnée, dont la droite de tendance est identifiée en vert.

La pente de ce graphique est proportionnelle au coefficient de diffusion (D), à un facteur de proportionnalité près selon le modèle d'Einstein.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r - r_0)^2 \rangle}{6t} = D \quad [1.6]$$

Lorsque le temps d'analyse est long, comme c'est le cas ici, la pente de la MSD est égale à 6 fois la diffusion des atomes. Il est donc possible de tracer le graphique de la diffusion des atomes en fonction de la température et d'obtenir le comportement suivant.

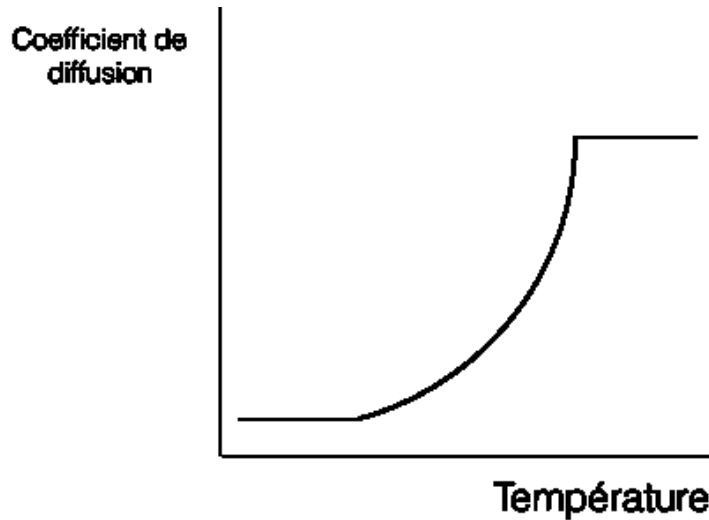


Figure 21: Graphique du coefficient de diffusion en fonction de la température.

Sur la figure 21, on observe 3 comportements soit un plateau suivi d'une augmentation de la diffusion puis un autre plateau. Le premier plateau se situe avant la température de fusion et donc dans la phase solide. Les atomes n'ont pas encore l'énergie pour se déplacer à de grande fréquence. En effet, ceux-ci sont restreints au mouvement possible dans leur réseau solide. L'augmentation de la pente de MSD commence légèrement avant la température de fusion. Le système commence à avoir assez d'énergie pour que ces atomes diffusent. Après la température de fusion, la pente du déplacement quadratique moyen continue à augmenter jusqu'à atteindre un plateau. Ce phénomène est dû à la perte de l'arrangement cristallin à la température de fusion. Après celle-ci, les atomes continuent d'absorber de l'énergie pour se déplacer jusqu'à atteindre un plateau qui correspond à la diffusion des atomes au sein du liquide. En effet, les deux plateaux correspondent à la diffusion des atomes au sein de la phase correspondante : le premier la phase solide et le deuxième la phase liquide.

La MSD est une analyse qui s'effectue après la dynamique moléculaire. Comme expliqué plus tôt, celle-ci nécessite les positions au début de la dynamique moléculaire et ceux durant cette dernière. Ce qui rend le déplacement quadratique moyen si intéressant, c'est qu'il est possible de cibler un ensemble d'atomes bien précis à analyser. En effet, comme il sera vu dans le prochain chapitre, il est possible de sélectionner des atomes par leur région ou leur numéro d'identification. Par le fait même, il est possible de comparer le comportement de deux régions à différentes températures.

CHAPITRE 2 DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous discuterons des résultats obtenus lors de l'analyse des résultats. Tout d'abord, nous déterminerons le temps de dynamique optimal afin d'obtenir des résultats concluants. Les trois modèles, c'est-à-dire le cristal, le modèle adjacent et le modèle hybride, seront comparés.

2.1 Informations générales sur les systèmes

2.1.1 Degré de cristallinité

Les polymères peuvent être caractérisés par leur degré de cristallisation. Le degré de cristallisation est en fait le rapport de la quantité de matière cristalline sur la quantité de matière totale, soit amorphe et cristallin. Il s'agit d'un rapport simple décrit par l'équation I.5 de l'introduction. Afin de décrire les systèmes, la quantité de groupe de CH₂ du modèle dit cristal représente la portion cristalline dans les deux autres modèles. Ainsi, seulement les parties repliées sont dites amorphes lors du calcul du degré de cristallisation.

Tableau 2. Tableau du degré de cristallisation selon le modèle.

Modèle	Degré de cristallisation
Cristal	100%
Adjacent	95% \pm 1%
Hybride	88,3% \pm 0,3%

Le modèle hybride possède un degré de cristallisation plus bas que celui du modèle adjacent puisqu'il y a de plus grands repliements et donc plus d'atomes dans la phase amorphe. Il aurait été possible d'augmenter la longueur des repliements et ainsi diminuer le degré de cristallisation. Ceci n'a pas été fait, car la création des systèmes ainsi que leur analyse prennent beaucoup de temps. De plus comme les configurations varient entre 60% et 95% selon sa densité et que les deux degrés de cristallisation se retrouvent dans cet intervalle, il a été décidé de continuer seulement avec ces configurations.

2.1.2 Masse molaire

Comme discuté précédemment, la masse molaire d'un polymère influence sa température de fusion. Rappelons ici la figure 1, de l'introduction où on y montre la corrélation entre la température de fusion et la masse molaire. Cette dernière augmente rapidement avec la masse molaire pour, ensuite, atteindre un plateau dont la pente est faible.

Tableau 3. Tableau des masses molaires moyennes et des degrés de polymérisation des divers modèles étudiés.

Modèles	Masse molaire (g/mol)	Degré de polymérisation
Cristal	10660	380
Adjacent	11200 ± 100	400 ± 5
Hybride	12140 ± 50	433 ± 2

Tel qu'attendu, le cristal possède la plus petite masse molaire alors que le modèle hybride possède la masse molaire la plus élevée. C'est dû à la façon dont les systèmes sont créés, puisque le modèle hybride possède plus de monomères dans sa chaîne amorphe suivie du modèle amorphe puis du modèle cristal. Lorsqu'on fait abstraction des autres phénomènes qui influencent la température de fusion, telle l'énergie de surface, le modèle hybride devrait avoir la plus grande température de fusion, suivi du modèle adjacent puis du modèle cristallin. La masse molaire est faible comparée à celle du polyéthylène obtenu commercialement (entre 20 000 et 200 000 g/mol). Le même phénomène est présent pour le degré de polymérisation, c'est-à-dire qu'il suit le même ordre de grandeur pour les configurations et qu'il est plus faible que celui obtenu à partir du polyéthylène commercial (entre 1500 et 7000).

2.2 Temps de dynamique moléculaire

Les ressources computationnelles sont limitées à un certain nombre d'heures par utilisateur, ou groupe d'utilisateurs. Ce temps de calcul est ainsi limité par les ressources disponibles de l'ordinateur central. Dans le cas du campus de l'Université de Sherbrooke, il s'agit de Mammouth. Le temps de ressources

alloué doit être pris en considération par l'utilisateur lors de la sélection de certains paramètres telles la durée de la modélisation moléculaire et la taille du système. Afin de bien se comprendre, le terme « temps de ressources » sera alloué pour le temps d'utilisation sur l'ordinateur central Mammouth alors que le terme « durée de simulation » ou « durée de dynamique » consiste en la période de temps alloué pour que le système effectue l'action à faire selon le script utilisé.

Plus la durée utilisée pour une simulation moléculaire est longue, plus le temps de ressources sera grand. La taille du système influence le temps de ressources puisqu'à chaque étape, chaque position d'atome doit être recalculée en fonction de celle de son voisin. Les interactions non liantes sont calculées selon le nombre d'atomes composant le système (N). Le nombre de ces interactions sont est de l'ordre de N^2 . En effet, il faut prendre en considération les interactions pour N puis pour $N-1$ atomes. On estime donc l'influence du nombre d'atomes présents dans le système sur le temps de ressources par N au carré. Le nombre d'atomes composant le système influence donc grandement le temps de ressource. Toutefois, dans ce cas-ci comme les systèmes ont été créés spécifiquement pour avoir la longueur d'une lamelle il n'est pas possible de diminuer la taille du système dans cet axe. Dans les autres axes, il est également impossible de diminuer leur taille puisque ceux-ci ont été ajustés afin de stabiliser les systèmes, les diminuer déstabiliserait le système et donc les dynamiques ne donneraient pas de résultats concluants.

Dans ce cas-ci, afin de diminuer le temps de ressources il est seulement possible de faire varier la durée de la dynamique, c'est-à-dire diminuer le nombre d'étapes auxquelles le système doit recalculer la position de tous ces atomes. Seule la dernière étape soit la dynamique à la température d'analyse est considérée ici. Il est important de spécifier que pendant les premières étapes des dynamiques, le système s'ajuste à la température à laquelle il est soumis. Ainsi, ces étapes possèdent un comportement qui n'est pas à l'équilibre et qui ne doit pas être considéré lors de l'analyse des résultats. Il est alors possible de se poser la question : à partir de combien d'étapes celui-ci s'équilibre-t-il ? En d'autres mots, à partir de combien de temps le système est dit à l'équilibre à la température d'analyse. Toute durée de dynamique sous ce temps d'équilibre ne peut pas être considérée comme potentielle pour le projet. Une durée de dynamique élevée offrira plus de données équilibrées et donc un meilleur ratio bruit, c'est-à-dire de meilleurs résultats. Toutefois, une durée de dynamique élevée demande un plus grand temps de ressource. Il est nécessaire d'avoir un temps de ressource raisonnable, mais il est également nécessaire d'avoir de bons résultats donc une durée de dynamique assez élevée. Il est donc

nécessaire de trouver le bon compromis entre le temps de ressource et la durée de la dynamique. Ci-dessous se retrouve une étude sur la durée de la dynamique selon les résultats obtenus, sachant que le temps de ressources alloué est décent pour toutes les durées analysées. Cette étude est effectuée sur le cristal, soit la lamelle sans repliement. De plus, les graphiques d'énergies analysées seront ceux de l'énergie de Van der Waals, puisque le contraste de différence de pente est plus important que dans le graphique de l'énergie potentielle en fonction de la température. Les graphiques de l'énergie potentielle en fonction de la température pour toutes les durées de dynamique sont présentés à l'annexe 1.

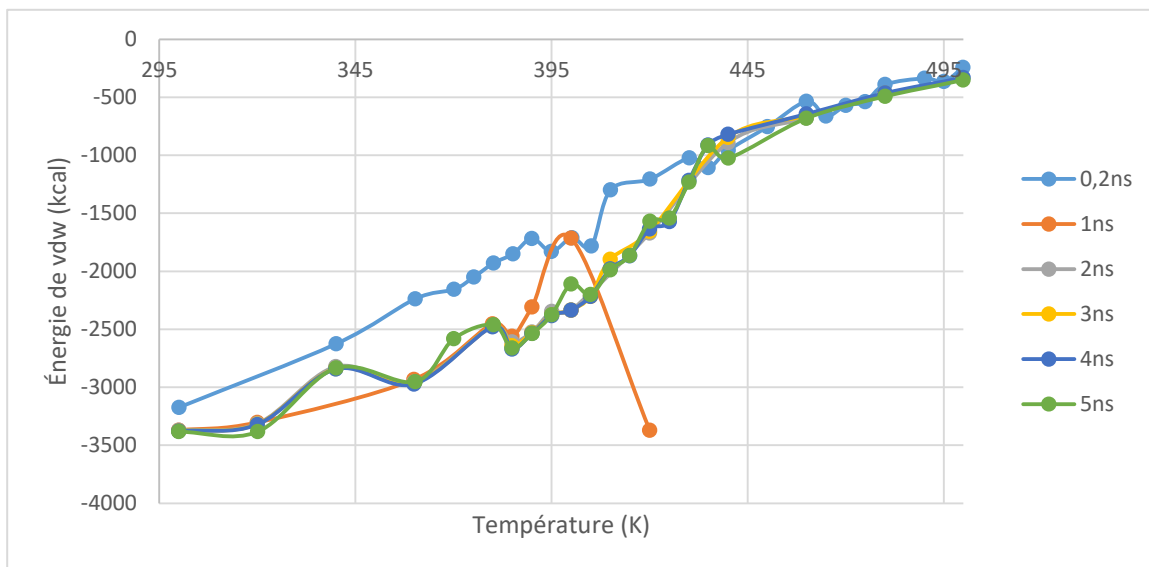


Figure 22: Graphique de l'énergie de Van der Waals en fonction de la température pour différents temps de dynamique, de 0,2ns à 5ns.

Dans la figure 22, deux durées de dynamique montrent des comportements qui ressortent du lot. Tout d'abord, la dynamique la plus basse en temps soit de 0,2 ns en bleu pâle ne suit pas du tout la même trajectoire que les autres. En effet, cette durée de dynamique montre une énergie plus élevée que les autres et révèle peu de contraste dans la différence de pente. La deuxième durée de dynamique à sortir du lot est la dynamique de 1ns. Comme il est possible de voir à la figure 22, cette durée de dynamique, présentée en orange, exhibe plusieurs irrégularités. En effet, en plus d'avoir une grande augmentation d'énergie à 400K celle-ci est suivie d'une énorme diminution d'énergie à 420K. Ces deux points ne corréleront pas avec l'allure générale des courbes. De ce fait les durées de 0,2ns et de 1ns seront éliminées

du choix possible de durée de dynamique. Pour avoir un graphique plus clair à analyser, ces derniers ont été retirés afin d'obtenir le graphique présent à la figure 23.

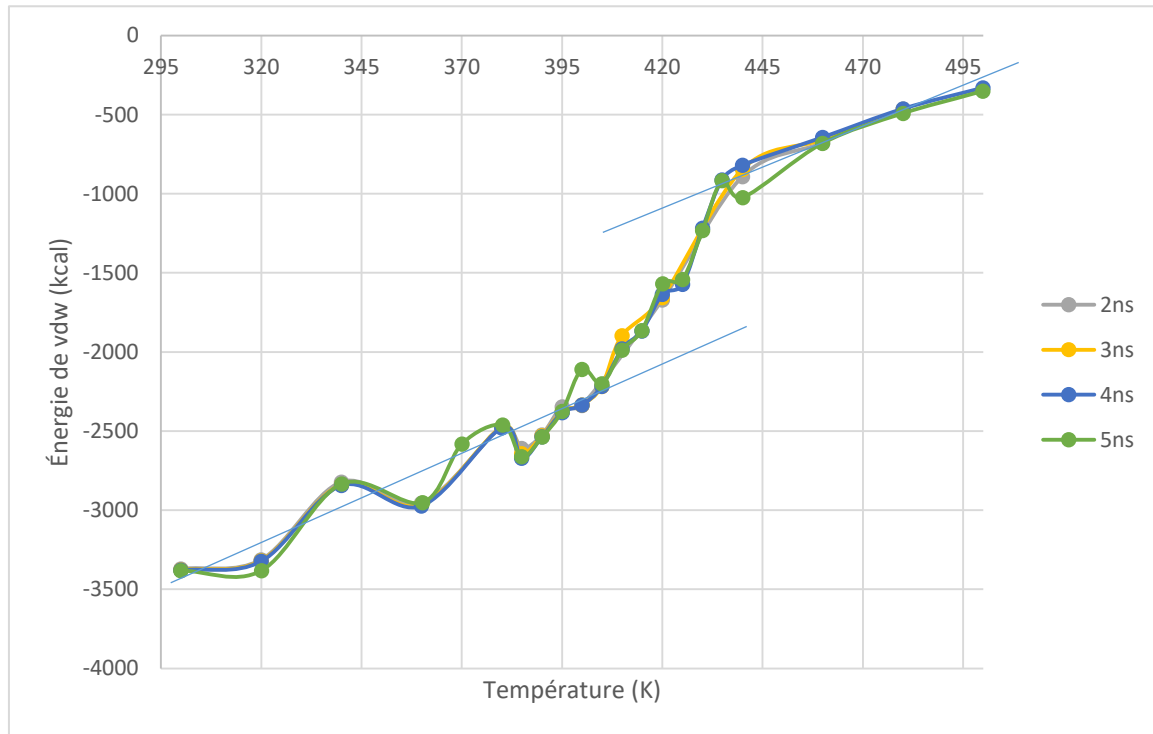


Figure 23: Graphique de l'énergie de Van der Waals en fonction de la température pour différents temps de dynamique, de 2ns à 5ns dont les deux droites de pentes différentes ont été mises en évidence.

Dans la figure 23, on observe que toutes les durées de dynamique ont la même allure générale. Il n'est donc pas possible d'écarter d'autres durées de dynamique en se fiant seulement aux allures des courbes présentes sur le graphique. La prochaine étape est d'identifier la température de fusion, donc d'identifier où se trouve la différence de pente dans le graphique. En effet, les points avant la température de fusion présentent une courbe de tendance linéaire dont la pente est différente que celle créée par les points présents après la température de fusion. Afin d'identifier la température de fusion sur le graphique 23, il est nécessaire de tracer ces deux droites et d'identifier le point où il y a présence de cette discontinuité. Ces deux droites sont mises en évidence en bleu sur le graphique 23. On voit bien que la température de fusion est de 420K.

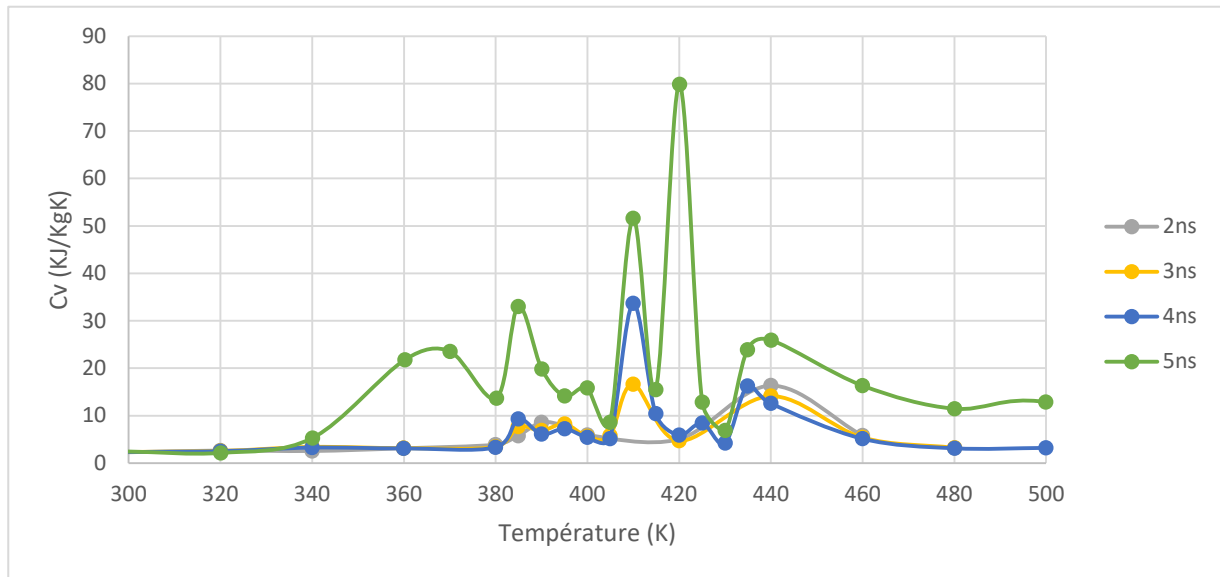


Figure 24: Graphique de la capacité calorifique (C_v) en fonction de la température, pour des temps de dynamique de 2ns à 5ns.

Afin de bien analyser la figure 24, il est nécessaire de rappeler qu'à la température de fusion la capacité calorifique subit une grande augmentation, facilement identifiable par la présence d'un pic lorsque celle-ci est tracée en fonction de la température comme ici. Rappelons également que précédemment la température de fusion a été identifiée à 420K grâce au comportement de l'énergie de Van der Waals. Ainsi, afin de choisir la bonne durée de la dynamique il est nécessaire de trouver laquelle offre un pic de capacité calorifique à 420K. En effet, nous voulons que les deux analyses de données possèdent la même température de fusion. Commençons tout d'abord par les dynamiques de 2 et 3ns, ces dernières offrent peu de contraste et ne possèdent pas un pic facilement identifiable pour la température de fusion. Ces deux durées de dynamique peuvent donc être écartées. La dynamique de 4ns, quant à elle, offre un bon contraste en effet celle-ci possède un pic facilement identifiable à 410K. Toutefois, la température de fusion a été identifiée à 420K et non 410K. Finalement, la dynamique à 5ns possède un pic de fusion facilement identifiable à 420K comme on s'y attendait avec l'analyse de l'énergie. La courbe à 5ns a également un pic à 410K, certes moins élevé que celui présent à la transition thermique. Cette durée de dynamique possède un ratio signal/bruit moins bon que la dynamique de 4ns. Entre le choix d'une durée de dynamique dont le ratio signal/bruit est bon, mais qui ne donne pas la bonne température de fusion et une durée de dynamique dont c'est exactement le contraire, il a été décidé de prendre la durée

de dynamique qui offre le bon résultat. Bien que la dynamique de 4ns nécessite moins de temps de ressource que la dynamique de 5ns, il a été décidé de continuer le reste de l'étude avec un temps de dynamique de 5ns. Le temps de ressources nécessaire pour une dynamique d'une telle durée varie entre 40 et 55 heures selon le modèle étudié. Rappelons ici qu'il s'agit du temps de calcul pour une seule configuration une seule température et que nous avons 19 configurations à étudier chacune sur environ une vingtaine de températures, pour un total d'environ 380 calculs.

2.3 Repliement

Dans cette section, les résultats obtenus lors de l'étude des 3 modèles seront analysés. Commençons par rappeler les 3 modèles analysés, soit le cristal ne possédant aucun repliement, le modèle adjacent possédant des repliements dits serrés et qui rentrent dans la chaîne voisine et finalement le modèle hybride dont les repliements sont soit adjacents et serrés ou non adjacents et relâchés, comme montré à la figure 25.

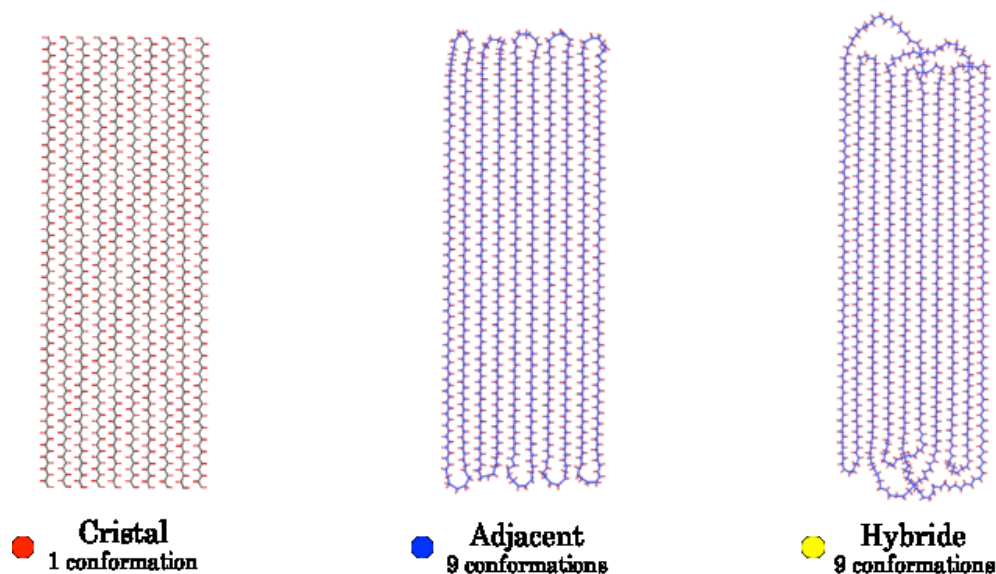


Figure 25: Figure des 3 modèles analysés, soit le modèle cristallin, le modèle adjacent et le modèle hybride.

La partie amorphe présente dans les modèles adjacents et hybrides influence les résultats obtenus. En effet, comme ces sections sont créées aléatoirement il n'est pas possible d'avoir un résultat juste en utilisant une seule configuration. L'utilisation de plusieurs configurations est nécessaire afin de moyenner l'influence de la partie amorphe, donc, de supprimer le biais des chaînes amorphes. Cette moyenne permet, ainsi, d'avoir une vue d'ensemble du comportement du modèle. Conséquemment, les résultats présentés ci-dessous sont moyennés sur les 9 configurations pour les modèles adjacents et hybrides.

2.3.1 Analyse des énergies potentielles

Comme expliqué au chapitre 2, lors de l'analyse d'un graphique de l'énergie potentielle en fonction de la température il est possible d'extraire deux informations importantes soient la température de fusion ainsi que la variation d'énergie interne. Rappelons que la température de fusion est identifiable par la discontinuité entre les deux courbes de tendance linéaire. Le saut d'énergie à cette température correspond à la variation d'énergie interne (U).

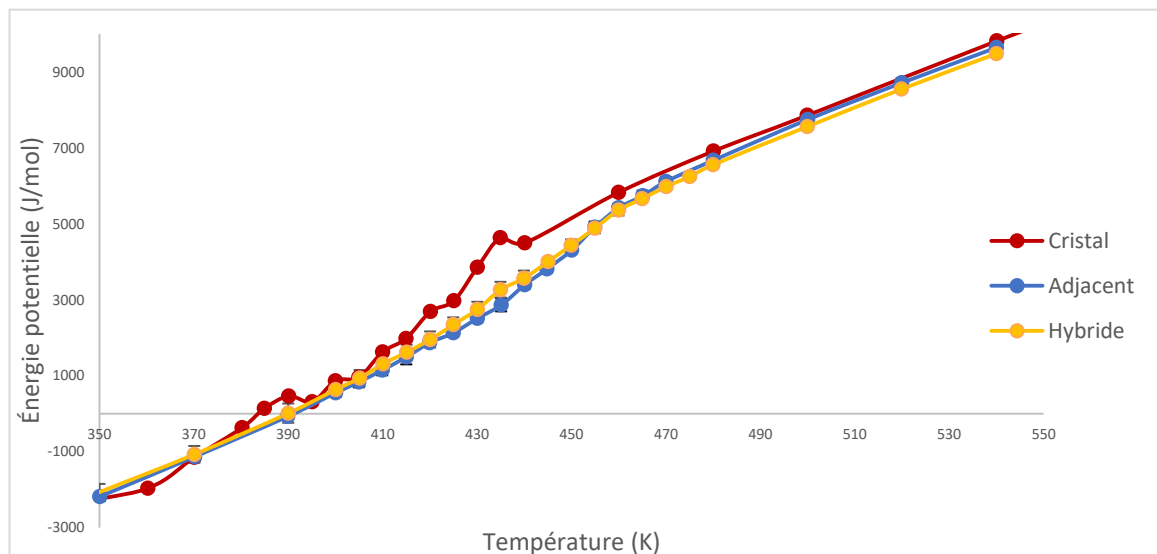


Figure 26: Graphique de l'énergie potentielle en fonction de la température pour les 3 modèles étudiés.

La température de fusion est de 420K pour le modèle cristallin et de 455K pour les modèles adjacents et hybrides.

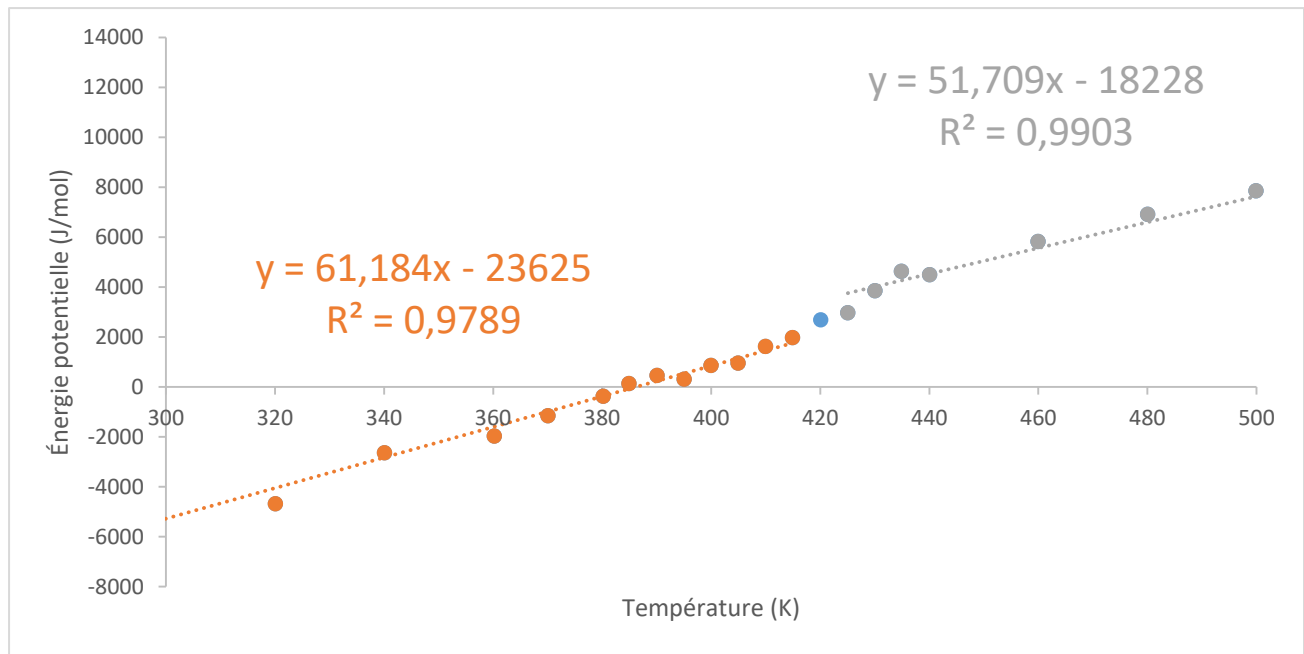


Figure 27: Graphique de l'énergie potentielle en fonction de la température pour le modèle cristallin avec les équations des droites de tendance et leur coefficient de corrélation où le point bleu est la température de fusion.

Les équations présentes sur le graphique 27 montrent bel et bien une différence de pente entre la courbe linéaire avant la température de fusion, soit une pente de 61 J/molK, et la courbe linéaire après la température de fusion, soit une pente de 52 J/molK. Cette différence de pente est également présente pour les deux autres systèmes, dont les graphiques sont en annexe 2. Pour les trois systèmes, le coefficient de corrélation (R^2) est toujours supérieur à 0,97. Le coefficient de corrélation confirme que les points choisis forment bel et bien une droite et qu'aucun d'entre eux ne doit être écarté.

Grâce aux équations présentes sur le graphique 27 et ceux présents à l'annexe 2, il est possible d'extrapoler le saut d'énergie à la température de fusion soit la variation d'énergie interne comme il est

possible de voir dans l'exemple de calcul présent également à l'annexe 2. Le saut d'énergie présent à la température de fusion correspond à la différence entre l'énergie potentielle à la température de fusion selon la droite aux températures plus élevées que la température de fusion et de l'énergie potentielle à la température de fusion selon la droite aux températures plus faibles que la température de fusion. Ainsi, il est nécessaire d'avoir extrapolé l'énergie potentielle selon les deux équations qui décrivent les droites. La température de fusion (X) est alors remplacée dans les équations de ces droites pour obtenir l'énergie potentielle (Y). Une fois ceci fait, il ne reste qu'à soustraire la valeur obtenue avant la transition thermique à la valeur obtenue après. Afin de comparer les valeurs des 3 modèles ensemble, il est important de normaliser les données en fonction du nombre de groupes de CH₂ présent dans chaque modèle. Selon l'équation I.10, il est par la suite opportun de calculer l'entropie de fusion. Il suffit de diviser l'énergie interne par la température de fusion.

Tableau 4. Tableau des températures de fusion, des énergies internes et des entropies de fusion pour les 3 modèles.

Modèle	Température de fusion (K)	$\Delta_f U$ (KJ/mol)	$\Delta_f S$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
Cristal	420 ± 2,5	1,4	3,4
Adjacent	455 ± 2,5	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,2
Hybride	455 ± 2,5	0,8 ± 0,2	1,7 ± 0,5

Dans la section I.2 on rapporte une température de fusion de 142,6°C (415,75K) pour un polyéthylène parfaitement cristallin. Ainsi, lorsqu'on regarde les résultats obtenus au tableau 4, il est remarquable qu'on se trouve dans le bon ordre de grandeur. La température de fusion obtenue pour le cristal est très près de celle donnée dans la littérature pour un polyéthylène parfaitement cristallin. L'étude sur la largeur des lamelles rapportait un écart de 30K entre les températures de fusion expérimentales et simulées alors que l'étude sur l'influence de l'environnement rapporte des températures de fusion dans les 600K. Ces études ne comptaient pas compte de l'influence du facteur entropique sur la température de fusion, d'où la nécessité d'adresser cette lacune dans le présent projet.

Bien que les modèles adjacents et hybrides possèdent la même température de fusion, on observe dans le tableau 4 que leurs énergies internes ne sont pas identiques. En effet, le modèle adjacent possède une énergie interne plus grande (1,0KJmol⁻¹) que le modèle hybride (0,8KJmol⁻¹). L'énergie interne

correspond à la différence entre l'énergie du solide et l'énergie du liquide. La différence entre les deux modèles se trouve au niveau de la partie amorphe. En effet, le modèle adjacent possède une partie amorphe moins importante que le modèle hybride. L'hypothèse est donc que la différence d'énergie moins élevée du modèle hybride doit s'expliquer par la présence d'une plus grande partie amorphe que celle présente dans le modèle adjacent. Comme la partie amorphe est plus importante, on retrouve plus d'angles dièdres gauche et gauche prime que dans les 2 autres modèles. L'énergie interne diminue lorsque la quantité de parties amorphe augmente. Cette même explication semble s'appliquer à la différence d'énergie interne entre les configurations cristalline et amorphe, bien que ces deux configurations diffèrent aussi dans leur température de fusion. Cette hypothèse peut s'expliquer par le fait que la partie amorphe offrirait un point de départ pour la fusion. La présence d'une plus grande partie amorphe permettrait une plus grande liberté de mouvement et faciliterait donc les mouvements des molécules lors de la fonte. La fusion débiterait donc aux extrémités du cristal où se trouvent les repliements. Nous reviendrons plus tard sur cette hypothèse après l'analyse du déplacement moyen quadratique.

Grâce à l'énergie interne, on calcule l'entropie de fusion des modèles. Comme on peut le voir au tableau 4, l'entropie suit la même tendance que la variation de l'énergie interne c'est-à-dire que plus la partie amorphe est importante, plus la variation d'entropie est petite. On obtient des valeurs allant de $3,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour le cristal à $1,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour le modèle hybride et en passant par $2,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour le modèle adjacent. L'entropie de fusion à volume constant expérimentale rapportée par Alan E. Tonelli pour un cristal de polyéthylène linéaire est de l'ordre de 1,77 et 1,84 eu (24) ou de l'ordre de 7,4 et 7,7 $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dans un article de John F. Nagle, celui-ci rapporte plutôt une valeur d'entropie de l'ordre de 0,99-1,74 eu ou de 4,1 à 7,28 $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (25). Nous obtenons donc des résultats du même ordre de grandeur qui confirment le bien-fondé de notre démarche pour simuler la partie entropique du polyéthylène. Il est toutefois important de se rappeler que l'objectif de cette étude était d'augmenter l'entropie de fusion afin de diminuer la température de fusion. À première vue, l'ajout de repliement n'augmente pas l'entropie, mais nous reviendrons sur ce sujet lors de l'analyse de la moyenne quadratique de déplacement.

2.3.2 Analyse des capacités calorifiques

La capacité calorifique traduit la quantité d'énergie qu'il faut apporter au système pour avoir une augmentation de température de 1K. La température de fusion se traduit par un pic de capacité calorifique, puisque l'apport en énergie est plus important. Lorsqu'on trace un graphique de la capacité calorifique en fonction de la température, ce phénomène se traduit par un pic de capacité calorifique élevée à la température de fusion.

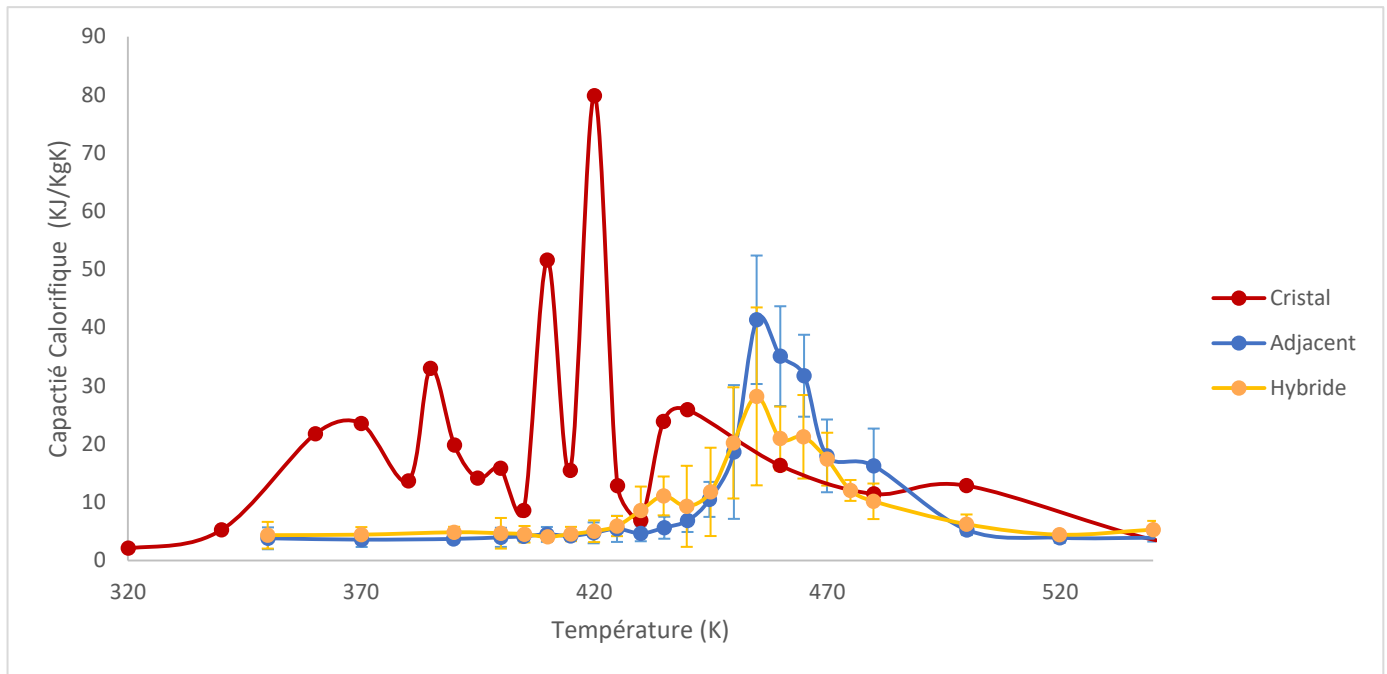


Figure 28: Graphique de la capacité calorifique en fonction de la température pour les 3 modèles étudiés.

Le comportement de la capacité calorifique permet de confirmer la température de fusion obtenue grâce à l'analyse de l'énergie potentielle. La température de fusion du cristal est bien de 420K, alors que la température de fusion pour les deux autres systèmes est de 455K.

Dans le graphique 28, on observe deux phénomènes particuliers. Le premier est la différence de l'allure de la courbe pour le modèle cristallin en comparaison avec les deux autres modèles. En effet, celle-ci

n'offre pas une montée douce vers le pic de la température de fusion. On observe notamment une montée de capacité calorifique à 410K. Alors que pour les deux autres modèles la capacité calorifique augmente de façon graduelle jusqu'à atteindre la température de fusion pour ensuite diminuer et atteindre un plateau. Deuxièmement, l'allure des courbes pour les modèles adjacents et hybrides est très similaire. La seule différence entre les deux modèles est la plus grande capacité calorifique à la température de fusion pour le modèle adjacent. Cette capacité calorifique plus grande signifie que le système adjacent nécessite un plus grand apport en énergie pour fondre que le système hybride, qui possède une composante amorphe plus importante. Cela confirme également les résultats obtenus pour la variation d'énergie interne de ces deux modèles qui suggéraient qu'une moins grande énergie était nécessaire pour observer la fusion de la composante amorphe. Un autre point intéressant à observer sur le graphique 26 est la présence de barres d'erreur qui augmente à proximité de la température de fusion. Lorsque les configurations ont peu d'énergie, à température basse, les capacités calorifiques semblent plus comparables et les barres d'erreurs sont petites. Les repliements n'ont probablement pas encore l'énergie pour se mouvoir et affecter la capacité calorifique. Toutefois, à l'approche de la température de fusion le gain d'énergie permet aux repliements de se mouvoir et donc d'influencer la capacité calorifique. La moyenne sur les 9 configurations possède donc un écart-type plus grand, se traduisant en barres d'erreurs plus grandes, puisque le comportement de la capacité calorifique de la configuration dépend directement de son repliement. Après la température de fusion, les configurations sont fondues donc les repliements n'influencent plus la capacité calorifique, ce qui expliquerait la diminution des barres d'erreurs.

2.3.3 Analyse de la moyenne quadratique de déplacement (MSD)

La MSD permet de quantifier les mouvements des atomes dans le système. Pour ce faire, les positions des atomes initiales et finales sont comparées. Il est possible de sélectionner des zones d'analyses spécifiques. Ceci permet d'observer si le mouvement est identique partout dans le système. Pour ce faire, 3 zones ont été isolées pour être analysées comme montré à la figure 29.

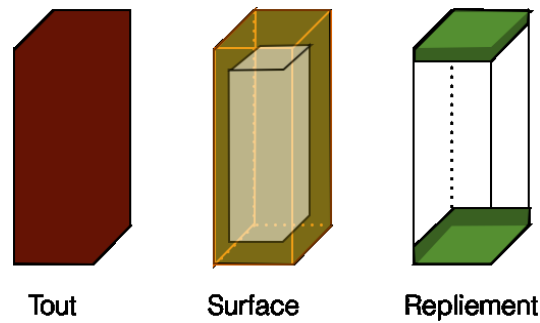


Figure 29: Représentation des zones analysées lors de la MSD.

Tout d'abord, on sélectionne tous les atomes, soit la zone rouge dans la figure 29, afin d'avoir une vue d'ensemble du système. Puis, comme on suppose une différence de processus lors de la fusion pour les repliements par rapport aux parties linéaires où les angles dièdres sont trans, on sélectionne deux zones où les repliements sont présents. En premier, la zone nommée surface, en jaune à la figure 29, décrit le comportement des 6 faces du système. Deuxièmement, en vert à la figure 29, la zone repliement décrit les deux faces où les repliements sont présents. L'analyse sera effectuée pour les trois types de modèles représentés à la figure 25 ; soit le cristal, l'adjacent et l'hybride.

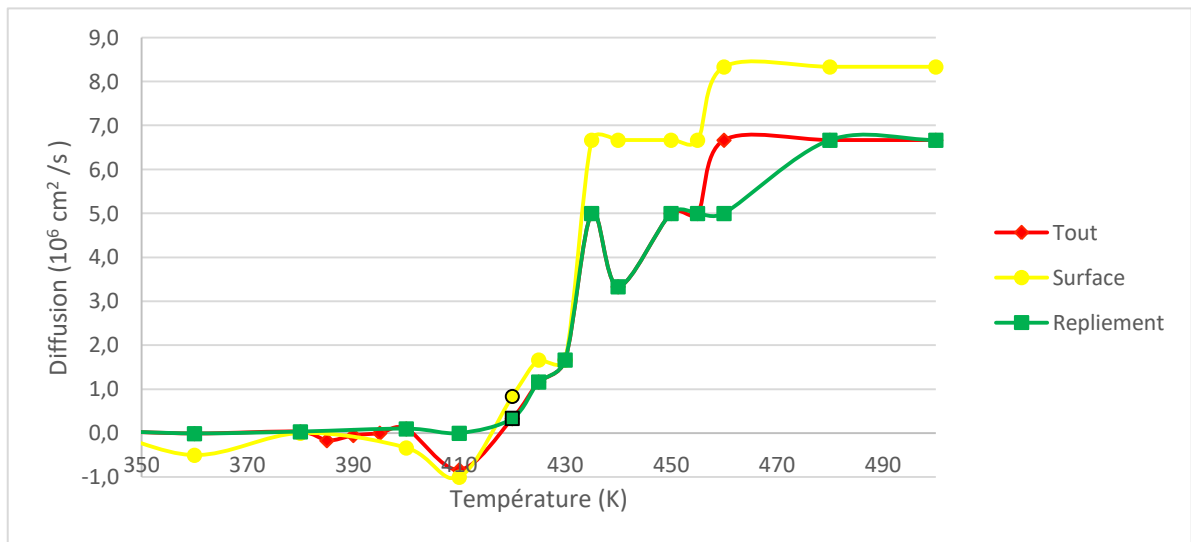


Figure 30: Graphique de la diffusion en fonction de la température pour le modèle du cristal, selon la zone analysée.

La figure 30 permet l'analyse du comportement des 3 zones étudiées pour le modèle cristallin, soit celui sans repliement. On voit très peu de différence dans l'allure des courbes pour ce modèle. En effet, les courbes ont la même allure c'est-à-dire qu'avant la température de fusion peu de mouvements sont enregistrés puis à la température de fusion (420K) il y a une augmentation de mouvement sur une quinzaine de Kelvin jusqu'à atteindre un plateau. La différence des 3 courbes est la valeur du coefficient de diffusion présent après la température de fusion, c'est-à-dire la hauteur du plateau à la figure 30. On observe que la zone représentant le repliement, soit celle possédant les groupes de CH_3 terminaux, possède la même hauteur que la totalité des atomes. De plus, ces deux zones possèdent un coefficient de diffusion inférieur à la zone dite surface. Donc les atomes en périphérie du système possèdent une plus grande diffusion que ceux qui se situent au milieu de ce dernier. La diffusion expérimentale à 450K pour un polyéthylène de densité d'environ 11400 g mol^{-1} est de $1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La diffusion obtenue par simulation est trop élevée et correspondrait plutôt à un polyéthylène possédant une densité de 1000 g mol^{-1} (26). Le même comportement est observable pour les autres modèles (Figures 31 et 32).

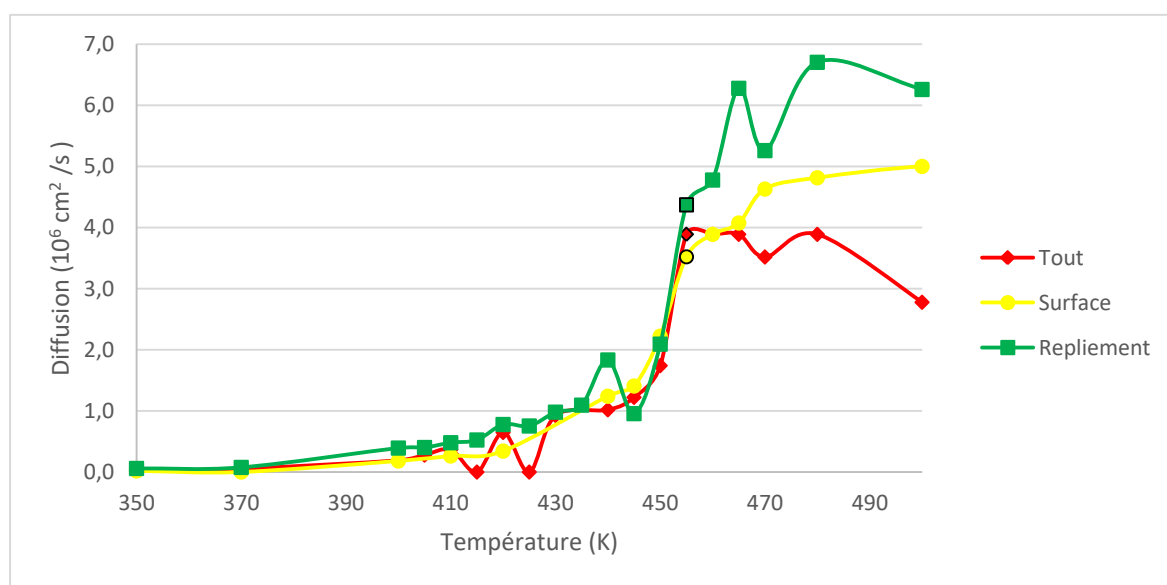


Figure 31: Graphique de la diffusion en fonction de la température pour le système adjacent, selon la zone analysée.

Par souci de clarté les barres d'erreurs ont été omises pour le graphique 31 ci-dessus et le graphique 32 ci-dessous, mais elles se retrouvent à l'annexe 3. La figure 31, représentant l'analyse des 3 zones pour le système adjacent, montre beaucoup plus de différences dans ces courbes que la figure 30. Ainsi, la présence de portion amorphe semble influencer l'allure des courbes. Nous reviendrons sur cette analyse un peu plus loin. Lors de l'analyse de la figure 31, on observe que premièrement le mouvement des chaînes commence bien avant la température de fusion (455K). Le mouvement subit une grande augmentation à la température de fusion des modèles. Lorsque nous comparons les 3 zones ensemble, celle-ci possède un comportement semblable avant la température de fusion, mais un mouvement différent après cette transition thermique. Après la température de fusion (455K), la zone de repliement est celle qui possède le plus de mouvement, suivi de la zone de surface pour finir par la zone tout. La diffusion dans le liquide augmente avec la partie amorphe c'est-à-dire avec le nombre d'atomes présents dans le système. On se rend compte que dans le cas de la zone surface qu'elle offre en quelque sorte un intermédiaire entre le comportement du repliement et du système en entier. Dans le cas du cristal, le mouvement débutait par les chaînes en périphérie alors que lorsque des repliements sont impliqués il commence plutôt par ces portions. Cela laisse à penser que, lorsqu'un repliement est impliqué, les 4 faces qui ne possèdent pas de repliement ont un comportement semblable au reste des chaînes, bien qu'elles soient en périphérie du système. Comme la zone surface offre un intermédiaire entre les comportements des deux autres zones et peu d'informations supplémentaires sur le mouvement des chaînes, il a été décidé d'effectuer la MSD pour une seule configuration pour le modèle hybride. Ceci permet de diminuer le temps de ressources associé au calcul de la moyenne quadratique de déplacement, en ayant toutefois l'allure de la courbe.

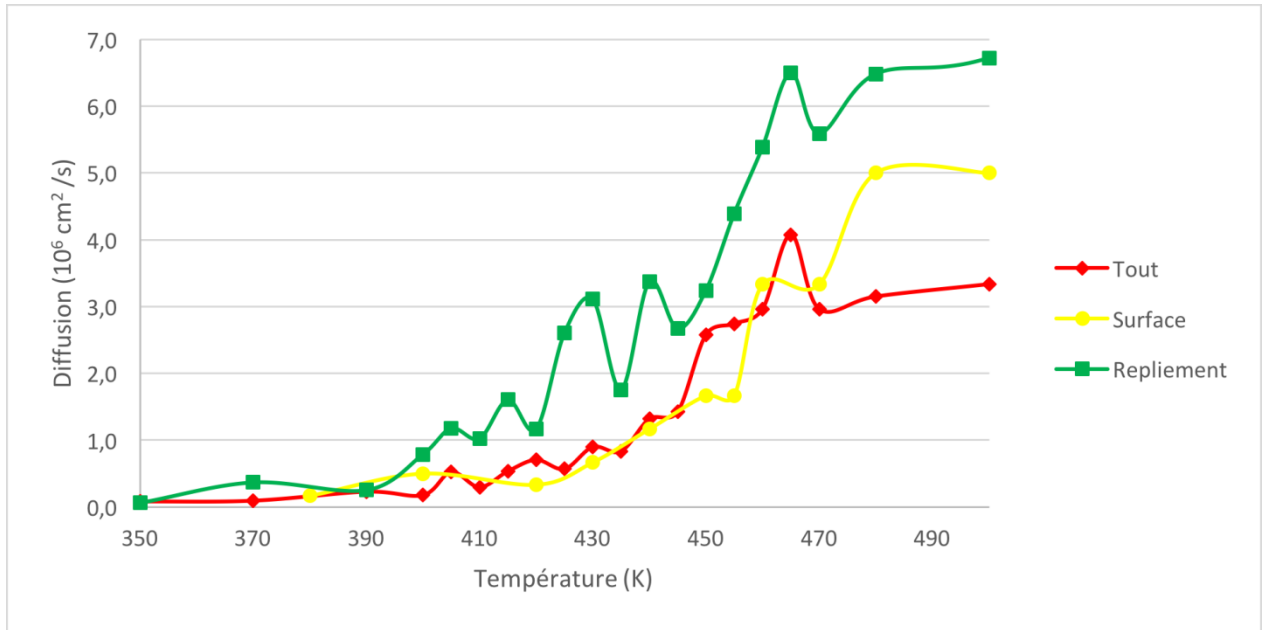


Figure 32: Graphique de la diffusion en fonction de la température pour le modèle hybride selon la zone analysée.

La figure 32 permet l'analyse du comportement des 3 zones étudiées pour le modèle hybride, soit celui qui possède la plus grande quantité de parties amorphes. On observe une grande différence entre la zone contenant les repliements et le comportement général du système. Tout d'abord, avant la température de fusion (455K), les repliements possèdent une plus grande mobilité que le reste du système. En effet, la mobilité à environ 430K des repliements est approximativement la même que la mobilité de la moyenne de tous les atomes après la température de fusion. Ceci confirmerait les hypothèses de la section précédente, c'est-à-dire que le mouvement des chaînes commencerait par les repliements pour se propager dans le reste du cristal. De plus l'énergie pour activer le mouvement des chaînes de repliements serait plus petite, donc ces dernières possèdent un mouvement équivalent à celui présent dans le reste des chaînes à température de fusion à de plus petites températures. Après la température de fusion, les parties amorphes du repliement conservent encore une plus grande diffusion, donc une plus grande amplitude mouvement. Pour la surface, les mouvements avant la température de fusion sont assez semblables à ceux présents dans la région où tous les atomes sont présents. On observe toutefois une différence de courbe à l'approche de la température de transition. À 455K la diffusion des atomes présents aux 6 faces du système augmente soudainement. Après la température de fusion, le mouvement

présent dans les chaînes à la surface du système est plus élevé que celui présent en moyenne dans le système, mais plus bas que celui présent dans les repliements.

Tout cela confirme bien que la présence de partie amorphe semble influencer l'allure des courbes. Afin d'étayer cette conclusion, les graphiques de la diffusion en fonction de la température seront analysés pour les deux zones les plus pertinentes pour les 3 systèmes étudiés (figure 33). Le graphique de la diffusion en fonction de la température pour la zone où seulement les atomes qui sont à la surface du système sont analysés selon le modèle étudié a été mis à l'annexe 4.

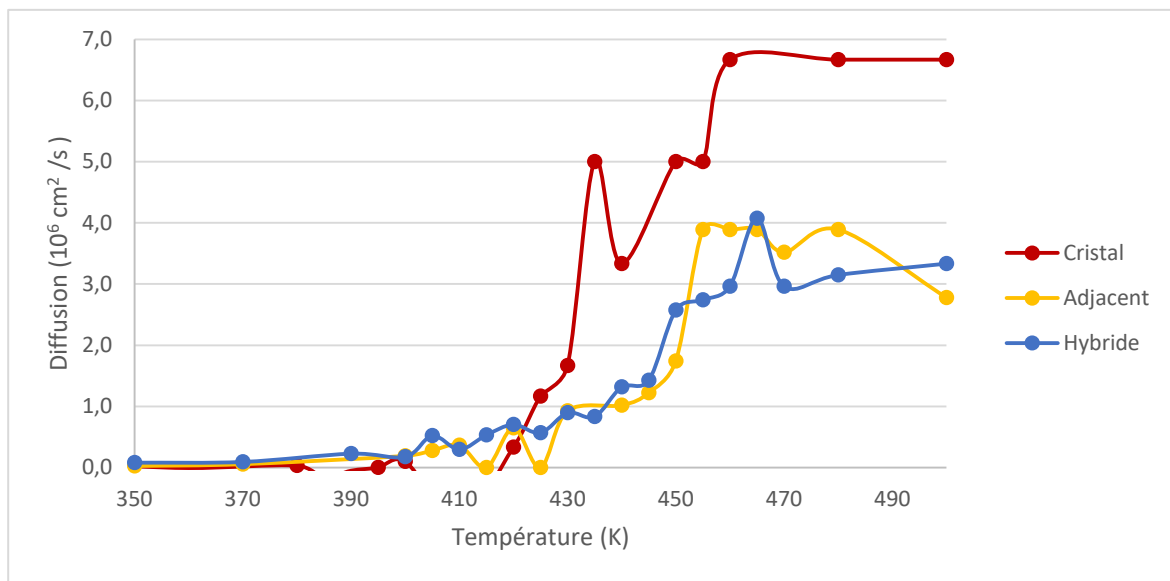


Figure 33: Graphique de la diffusion en fonction de la température pour la zone où tous les atomes sont analysés selon le système étudié.

Lorsque la zone où le comportement moyenné de tous les atomes est analysée, on observe un comportement assez similaire pour les systèmes adjacents et hybrides. En effet, ces deux systèmes possèdent une diffusion avant la température de fusion (455K) suivie d'une augmentation à cette température et d'un plateau par la suite. On observe également que le modèle adjacent subit un saut dans la diffusion à la température de fusion, alors que le modèle hybride effectue plutôt une montée lente jusqu'à atteindre l'équilibre. Le modèle cristallin diffère un peu du fait qu'il n'y a pas de mouvement avant la température de fusion (420K). En effet, le mouvement des chaînes, lorsqu'il n'y a pas de partie amorphe, débute à la température de fusion. L'autre différence est la valeur de la diffusion

après la température de fusion. Pour les modèles adjacents et hybrides, cette valeur est d'environ $0,0002 \text{ \AA}^2/\text{fs}$ alors que pour le modèle cristallin il s'agit approximativement du double soit $0,0004 \text{ \AA}^2/\text{fs}$. Cette différence est expliquée par la longueur des chaînes résiduelles. En effet, le modèle du cristal possède des chaînes étendues de la longueur de la lamelle cristalline soit 100 \AA permettant ainsi une plus grande liberté de mouvement. Les modèles adjacents et hybrides, quant à eux, compte tenu de leurs repliements, possèdent des chaînes qui effectuent plusieurs aller-retour dans la lamelle cristalline. Celles-ci sont donc plus longues que 100 \AA , et au minimum de 200 \AA . Comme ces modèles possèdent des chaînes étendues beaucoup plus grandes, cela entrave leur mouvement et donc la diffusion des atomes après la fusion. Un comportement similaire est observé sur le graphique à l'annexe 4 de la zone où les atomes aux 6 surfaces du système sont analysés.

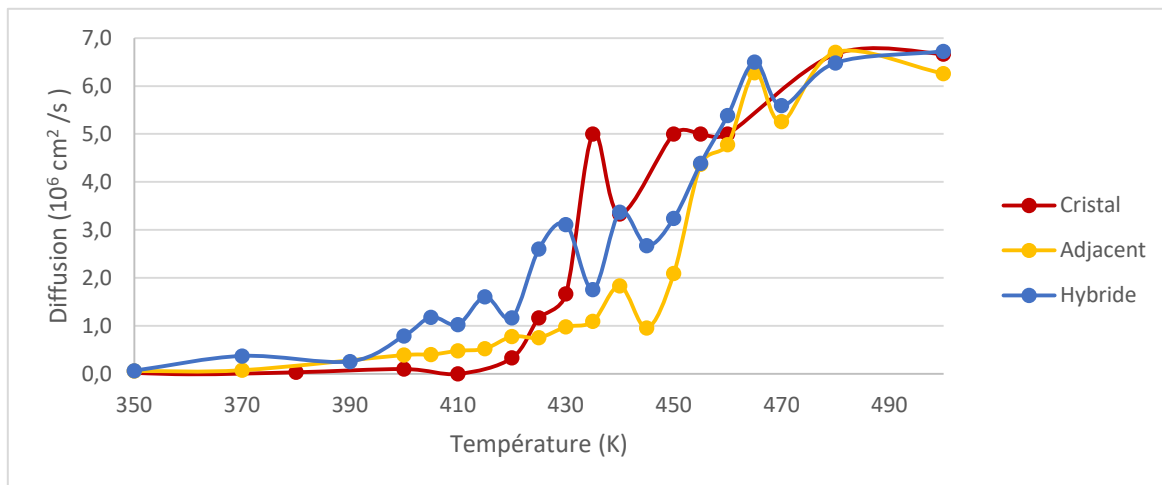


Figure 34: Graphique de la diffusion de la MSD en fonction de la température pour la zone où seulement les atomes des repliements sont analysés selon le modèle analysé.

Dans la figure 34 ci-dessus, on observe le comportement des repliements pour les 3 systèmes. Lorsqu'on compare le comportement du cristal avec les deux autres, on voit encore qu'il est le seul à ne pas avoir de mouvement avant sa température de fusion (420K). Les deux autres modèles possèdent des mouvements avant leur température de fusion (455K), surtout le modèle hybride. Le modèle hybride possède plus d'irrégularités dans le comportement de la MSD et possède beaucoup de mouvement avant la température de fusion. En effet, dès 400K le modèle hybride commence à s'activer pour subir une augmentation graduelle de la diffusion jusqu'à sa température de fusion pour après s'équilibrer. Le

modèle adjacent, quant à lui, commence à s'activer pour subir une augmentation de la diffusion jusqu'à sa température de fusion où la pente change et l'augmentation est plus abrupte. La pente avant la température de fusion est plus petite pour le système adjacent que celle observée pour le système hybride. On peut donc dire que plus la partie amorphe est importante, plus il y a de mouvement avant la température de fusion.

On observe un comportement différent sur la figure 34 que sur la figure 33. Lorsque le comportement de tous les atomes est moyenné (figure 33), le mouvement des chaînes est plus élevé après la température de fusion pour le système cristallin, alors que lorsque seulement les repliements sont étudiés, tous les modèles finissent avec un mouvement de chaîne équivalent (figure 34). La section repliement du modèle cristallin est composée de groupes de CH_3 alors que la section repliement des modèles adjacents et hybrides est composée de chaîne amorphe de groupes de CH_2 . Après la température de fusion, un groupe CH_3 en bout de chaîne et une boucle de plusieurs groupes de CH_2 se retrouvant dans la chaîne étendue ont la même mobilité.

Comme discuté précédemment, la valeur d'entropie de fusion calculée avec le saut d'énergie interne diminue avec les repliements. On observe la valeur plus faible pour le système hybride ($1,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) qui présente le plus grand repliement, suivi du modèle adjacent ($2,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) puis du cristal ($3,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Toutefois, on doit se questionner sur la pertinence de ces données. En effet, comme il a été précisé dans la section de la MSD, les modèles possédant des repliements commencent à se mouvoir à des températures plus faibles. Ainsi, selon la section du modèle analysée, la fusion se produit à des températures plus faibles. En d'autres mots, la fusion dans des systèmes possédant des repliements se fait en sur un intervalle de température et est donc plus étendue que celle observée pour un système sans repliement. La température de fusion de 455K pour ces deux modèles repliés serait la plus dominante, mais il y aurait un intervalle de température où on pourrait observer la fusion. Ainsi, les données tirées de cette fusion, tel le saut d'énergie interne, ne prennent pas en compte cet intervalle. Le saut d'énergie interne est donc sous-estimé pour les configurations possédant des repliements. Par le fait même, l'entropie de fusion est elle-même minimisée. Il n'est donc pas possible de savoir si les systèmes possédant des repliements ont une meilleure représentation entropique que le système sans repliement.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de cette étude était de mieux représenter le caractère entropique du polyéthylène cristallin dans la simulation moléculaire, afin de pouvoir mieux rendre compte de sa température de fusion. Précédemment, les représentations de ce dernier ne tenaient pas compte de la contribution déterminante du facteur entropique dans le calcul de la température de fusion. Ainsi, les entropies de fusion étaient trop basses, ce qui donnait des températures de fusion trop élevées. Il est possible d'augmenter l'entropie du solide en augmentant la rigidité des chaînes. La connexion entre les chaînes, grâce à la formation de repliements, permet d'augmenter la rigidité des chaînes. Ces repliements vont non seulement affecter la température de fusion, mais également le comportement du système lors de cette transition thermique. Deux modèles de repliement ont été retenus pour cette étude : le modèle de repliement adjacent et le modèle dit hybride. Le premier possède des repliements serrés qui connectent les chaînes voisines ensemble, alors que le deuxième possède le même type de repliements, mais également des repliements non adjacents. Les repliements non adjacents possèdent une grande partie amorphe et connectent deux chaînes qui ne sont pas voisines. De plus, un système cristallin est utilisé comme système de référence afin de voir l'influence du repliement des chaînes.

Tout d'abord, une différence de température de fusion est observée entre le modèle sans repliement et les modèles avec. Le premier possède une température de fusion de 420K alors que les deux autres présentent plutôt une température de fusion de 455K. L'énergie interne des systèmes est également différente. Celle-ci diminue lorsque la quantité de matière amorphe augmente. Lorsque classé en ordre croissant de quantité amorphe, le modèle cristallin possède une énergie interne de $1,4 \text{ KJmol}^{-1}$, suivi du modèle adjacent avec $1,0 \text{ KJmol}^{-1}$ et finalement du modèle hybride avec $0,8 \text{ KJmol}^{-1}$. L'énergie interne correspond à la différence entre l'énergie du solide et l'énergie du liquide, donc les modèles possédant une partie amorphe possèdent une différence d'énergie plus petite que celle du cristal. Grâce à ces informations, il est possible de calculer la variation d'entropie du système. On obtient des valeurs allant de $3,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour le cristal à $1,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour le modèle hybride et en passant par $2,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour le modèle adjacent. Comme l'entropie expérimentale pour un cristal de polyéthylène linéaire est de l'ordre de $7,4$ et $7,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, les valeurs obtenues par simulation sont donc situées dans la bonne plage. L'objectif de cette étude était d'augmenter la contribution entropique des modèles, plusieurs informations ont été obtenues sur le comportement des chaînes repliées lors de la fusion.

L'étude des déplacements quadratiques moyens a également été réalisée sur les systèmes afin d'observer le comportement des repliements à diverses températures. Les deux régions d'intérêt principales sont la région de repliements lorsqu'elle est comparée à celle où tout le système est pris en considération. On observe que les repliements sont le point de départ à la fusion. En effet, cette région commence à bouger avant la température de fusion. Ce phénomène est plus prépondérant dans le cas du modèle hybride, c'est-à-dire le modèle ayant le plus de parties amorphes. Cette analyse permet donc de comprendre que, bien que la température de fusion du système soit élevée, le phénomène de fusion commence à des températures plus basses dans les parties cristallines voisines des parties amorphes.

Nous avons découvert que la fusion plus étendue des modèles avec repliement sous-estimerait la valeur de l'entropie de fusion. En effet, lors de l'analyse de la MSD, il est possible d'observer des mouvements de chaîne élevés avant la température de fusion identifiée. Ces mouvements de chaînes sont associés à un début de fusion dont le point de départ serait les repliements. Cette fusion prématurée n'est pas prise en compte lors des calculs du saut d'énergie interne. Celui-ci est donc sous-estimé, ce qui mène également à une sous-estimation de la valeur de l'entropie de fusion. Ainsi, il est difficile d'analyser la représentation entropique. La température de fusion trop élevée pourrait être reliée au facteur enthalpique.

La prochaine étape est de mettre ce système dans une boîte contenant des chaînes amorphes. Il a été vu, dans des études préliminaires (13,23), que l'ajout d'un environnement amorphe permet d'obtenir de bonnes enthalpies et de bonnes énergies de surface. Ces deux éléments permettraient, donc, à notre système d'être complet. C'est-à-dire qu'il répondrait à tous les prérequis afin d'obtenir une bonne température de fusion. Si la température de fusion n'est toujours pas la bonne, plusieurs autres solutions sont envisageables. Il pourrait être possible d'ajouter des défauts dans le cristal, afin de mieux représenter un cristal expérimental (28). Il est aussi possible d'augmenter le nombre de monomères méthylènes composant les repliements. Cette solution permettrait de diminuer l'enthalpie de fusion et de diminuer, également, le taux de cristallinité des cristaux obtenus. Si la température de fusion répond aux attentes, il est alors possible de tester la méthode sur d'autres polymères possédant des structures similaires au polyéthylène. Le polymère choisi devrait être semi-cristallin avec une chaîne assez flexible pour permettre des repliements serrés. Sinon, le modèle devra être adapté à ce dernier selon sa flexibilité et son type de repliement le plus probable.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sperling L.H. *Introduction on physical polymer science*, Wiley-Interscience, 3^e edition, New York, 2001.
2. Serge E. et Laurent D. *Introduction à la physique des polymères*. Paris, Dunod, (2012).
3. Guttman C.M., DiMarzio E.A. and Hoffman J.D. Modeling the amorphous phase and the fold surface of a semicrystalline polymer – the Gambler’s Ruin method. *Polymer* **22**(11), 1466-1479 (1981).
4. Hoffman J. D., Davis G.T. and Lauritzen Jr. J.I. *The rate of Crystallization of linear Polymers with Chain folding*. New York, N . B. Hannay, vol. 3, chap. 7 (1976).
5. Global Demand For Polyethylene To Reach 99.6 Million Tons In 2018,
<https://pgjonline.com/2014/12/10/global-demand-for-polyethylene-to-reach-99-6-million-tons-in-2018/> [En ligne ; accédée le 26/09/17].
6. Roff W. J. and Scott J.R. *Handbook of common polymers*. Londres, Butterworth & co, p3 suiv. (1971).
7. Wunderlich B. and Czorny G. A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene. *Macromolecules* **10**(5), 906–913 (1977).
8. Chanda M. and Roy S. K., *Plastics Technology Handbook* , 3th edition, Marcel Dekker Inc. 1-135 (1997).
9. Ghosh P., *Polymer Science and Technology – Plastics, Rubbers, Blends and Composites*, 2nd ed., Tata McGraw Hill (2002).
10. Painter P.C. and Coleman M.M, *Fundamentals of Polymer science : An introductory Text*, Lancaster Technomic Pub, (1994).
11. Soldera A. *Modélisation moléculaire des polymères linéaires*. Techniques de l'ingénieur Chimie organique et minérale (2003).
12. Young D.C. *Computational Chemistry : A practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* , John Wiley and Sons, Inc. (2001).
13. Metatla N., Palato S., Commarieu B., Claverie J.P. and Soldera A. Melting of polymer nanocrystals: a comparison between experiments and simulation. *Soft Matter*, **8**, 47-352 (2012).
14. Starkweather Jr H.W. The surface tension of polyethylene, *Polymer engineering and science* **5**(1), 5-6 (1965).
15. Quinn F. A. and Mandelkern L. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers : Poly(ethylene). *Journal of American Chemistry. Soc.*, **80**(13), 3178-3182 (1958).

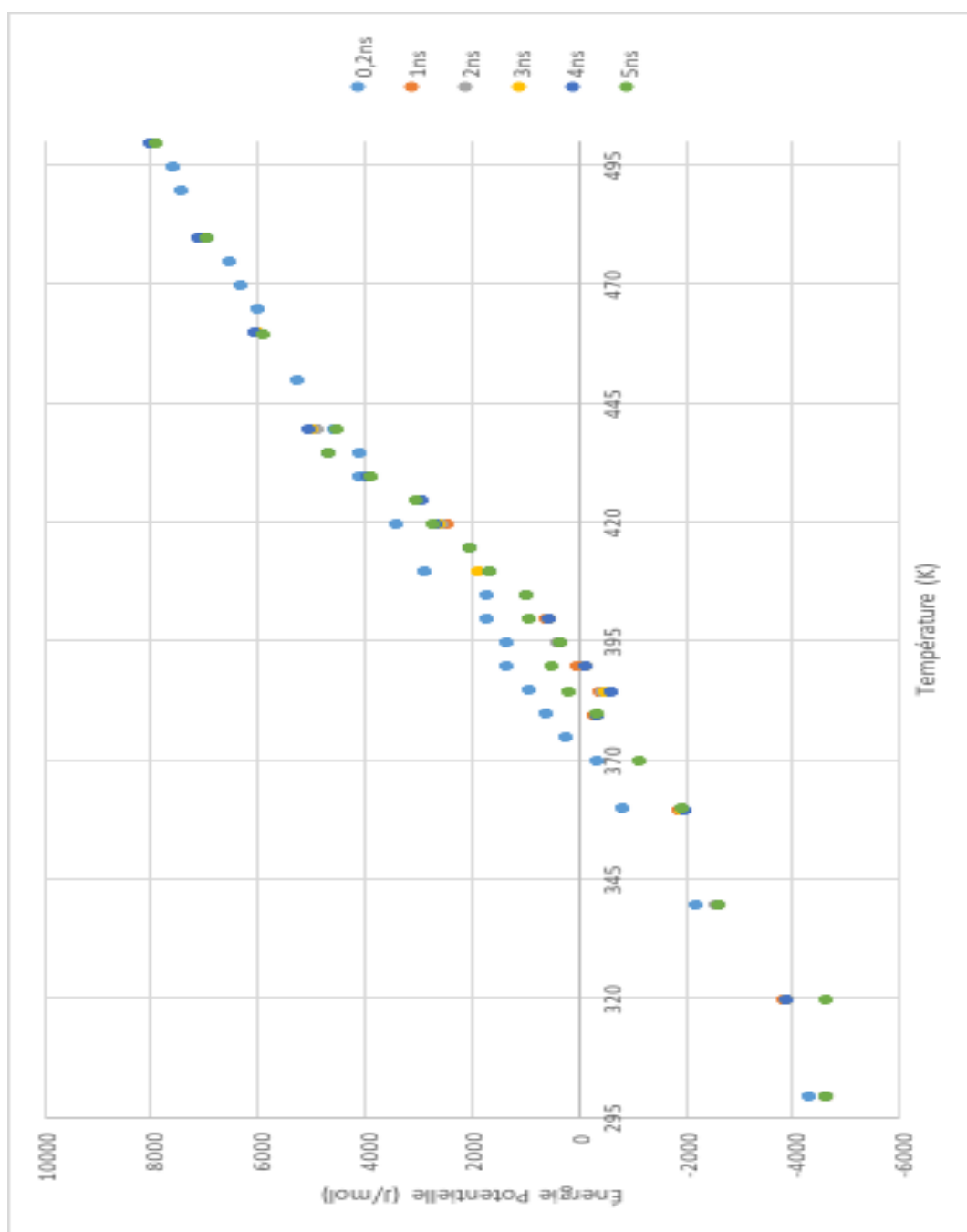
16. Jha P. K. (s.d.). Structure calculations of polyethylene crystals: A DFT approach. Northwestern University: Chemical and Biological Engineering.
17. Chumm S.P., Knight G. W., Ruiz J. M. and Phillips P. J. Computer Modeling of (110) Adjacent Reentry of Polyethylene Molecules. *Macromolecules*, **27**(3), 656-659 (1994).
18. Wei Feng Y.S., Liu K., Yang P., Zhang W. and Zhang X. Exploring the Folding Pattern of a Polymer Chain in a Single Crystal by Combining Single-Molecule Force Spectroscopy and Steered Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir*, **29**(12), 3853–3857 (2013).
19. Hoffman J.D., Guttman C.M. and DiMarzio E.A. On the problem of crystallization of polymer from the melt with chain folding. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **68**, 177-197 (1979).
20. Yoon D.Y. and Flory P.J. Molecular Morphology in Semicrystalline Polymers. *Faraday Discussion Chemical Society*, **68**, 288-296 (1979).
21. Ryong-Joon R. and Bair H.E. Thermodynamic Study of Fold Surfaces of Polyethylene Single Crystals. *Macromolecules*, **3**(4), 454-458 (1970).
22. Shamloo A. et Soldera A. Travaux non publiés.
23. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics*, **1**(117), 1-19 (1995).
24. Tonelli A.E. Calculation of the Intramolecular Contribution to the Entropy of Fusion in Crystalline Polymers. *The Journal of Chemical Physics*, **52**(9), 4749-4751 (1970).
25. Nagle J.F. and Goldstein M. Decomposition of Entropy and Enthalpy of the Melting Transition of Polyethylene. *Macromolecules*, **18**(12), 2643-2652 (1985).
26. Pearson D.S., Ver Strate G., Von Meerwall E. and Schilling F.C. Viscosity and Self-Diffusion Coefficient of Linear Polyethylene. *Macromolecules*, **20**(5), 1131-1141(1987).
27. Anousheh N. and Soldera A. Influence of regio-irregular structures on thermal behaviour of PVDF. *Polymer*, **125**, 154 (2017).
28. Schmacke S. *Investigations of Polyethylene Materials by Means of X-ray Diffraction*. [Dissertation], Universität Dortmund, consulté le 5 octobre 2017.
29. Flory P.J. *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, 29-148 (1953).
30. Menczel J.D. and Prime R.B. *Thermal analysis of polymers Fundamentals and Applications*, Wiley, 1-239 (2009).
31. Montanari B. and Jones R.O. Density functional study of crystalline polyethylene. *Chemical Physics Letters*, **272**, 347-352 (1997).

32. Allen M. P. and Tildesley D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, Clarendon Press, 1-110 (1987).
33. Hoover W.G. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *The American Physical Society*, **31**(3), 1695-1697 (1985).
34. Monasse B. *Étude des cinétiques de cristallisation de polyoléfines. Influence sur les structures et les morphologies* , Thèse de doctorat (Sciences Physiques), Université Claude Bernard-Lyon, (1987).
35. Höhne G.W.H. Another approach to the Gibbs-Thomson equation and the melting point of polymers and oligomers. *Polymer*, **43**(17), 4689-4698 (2002).
36. Sumpter B.G., Noid D.W., Wunderlich B. and Cheng S.Z.D. Molecular dynamics study of the rate of melting of a crystalline polyethylene molecule : Effect of chain folding. *Macromolecules*, **23**, 4671-4677 (1990).
37. Sperling L. H. *Introduction to physical polymer science* , 4th edition, John Wiley and Sons, Inc. 1-70 ,197-323 et 613-686 (2006).
38. Schmacke S. *Investigations of polyethylene materials by means of X-ray Diffraction*, Dissertation, Université Dortmund (2010).
39. Anwar M. and Schilling T. Crystallization of polyethylene : A molecular dynamics simulation study of the nucleation and growth mechanisms. *Polymer*, **76**(1), 307-312 (2015).
40. Sundararajan P.R and Kavassalis T.A. Molecular dynamics study of polyethylene chain folding : The effects of chain length and the torsional barrier. *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, **91**(16), 2541-2549 (1995) .
41. Bunn C.W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons, The « shape » of the CH₂ group. *Transaction. Faraday Society*, **35**, 482-491 (1939).
42. Kavassalis T. A. and Sundarajan P.R. A molecular dynamics study of polyethylene crystallization. *Macromolecules*, **26**(16), 4144–4150 (1993).
43. Deepa K.I.R., Gopakumar and Krishnan N. *Computational Chemistry and Molecular Modeling* , Springer (2008).
44. Hoffman J.D. and Miller R.L. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment. *Polymer* , **38**(13), 151-3212 (1997).
45. Yamamoto T. Molecular dynamics simulation of polymer crystallization through chain folding. *Journal of Chemical Physics*, **107**, 2653 (1997).

46. Ko M.J., Waheed N., Lavine M.S. and Rutledge G.C. Characterization of polyethylene crystallization from an oriented melt by molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(6), 2823 (2004).
47. Klein P. G. and Driver M.A.N. Chain diffusion in ultralong n-Alkane crystals studied by ^{13}C NMR. *Macromolecules*, **35**(17), 6598-6612 (2002).
48. Fontana L., Vinh D.Q., Santoro M., Scandolo S., Gorelli F. A., Bini R. and Hanfland M., High-pressure crystalline polyethylene studied by x-ray diffraction and ab initio simulations. *Physical Review B*, **75**, 174112 (2007).
49. Zubova E.A., Balabaev N.K. and Manevitch L.I. Molecular mechanism of the chain diffusion between crystalline and amorphous fractions in polyethylene. *Polymer*, **48**(6), 1802-813 (2007).
50. Leung M. and St. John Manley R. Isothermal growth of low molecular weight polyethylene single crystals from solution. 3. Kinetic Studies. *Macromolecules*, **18**(4), 760–771 (1985).
51. Fujiwara S. and Sato T. Molecular dynamics study of structure formation of a single polymer chain by cooling. *Computer Physics Communications*, **142**, 123-126 (2001).
52. McMahon P.E., McCullough R. L. and Schlegel A. A. Molecular Mechanics of Point Defects in Polyethylene. *Journal of Applied Physics*, **38**(11), 4123 (1967).
53. Milner S.T. *Polymer crystal-melt interfaces and nucleation in polyethylene*, Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University.
54. Zubova E. A., Balabaev N. K., Musienko A. I., Gusarova E. B. and Mazo M. A. Simulation of melting in crystalline polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 224906 (2012).
55. Lewis J.W. and Rutledge G.C., *Simulation of the Structure and Properties of the Polyethylene Crystal Surface*. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (1996).
56. Wenbing H. Chain folding in polymer melt crystallisation studied by dynamic Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **115**(9), 4395 (2001).
57. DiMarzio E.A. Study of amorphous-crystal interfaces in polymers using the wicket model : estimates of bounds on degree of adjacent reentry. *Polymer*, **21**(12), 1379 (1980).
58. Guttman C.M., Hoffman J.D. and DiMarzio E.A. Monte Carlo Calculation of SANS for Various Models of Semicrystalline Polyethylene. *Faraday Discussion Chemical Society*, **68**, 297-309 (1979)

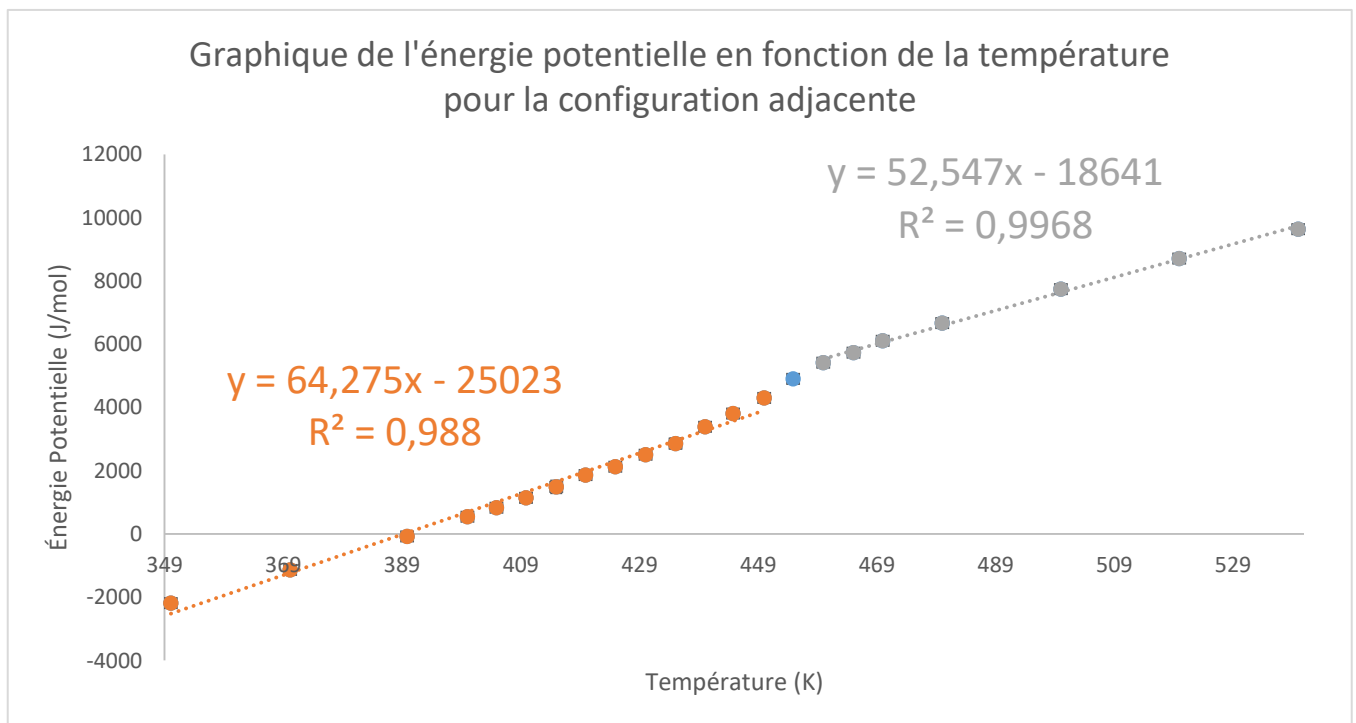
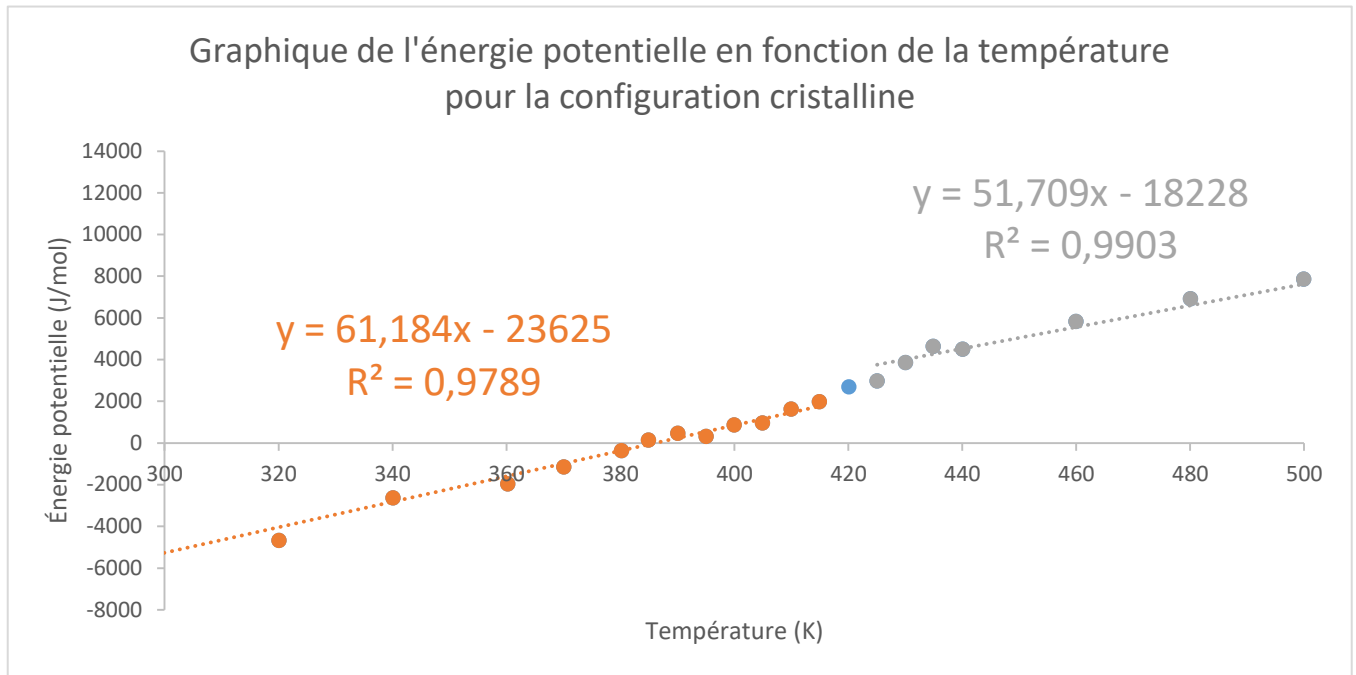
ANNEXE 1

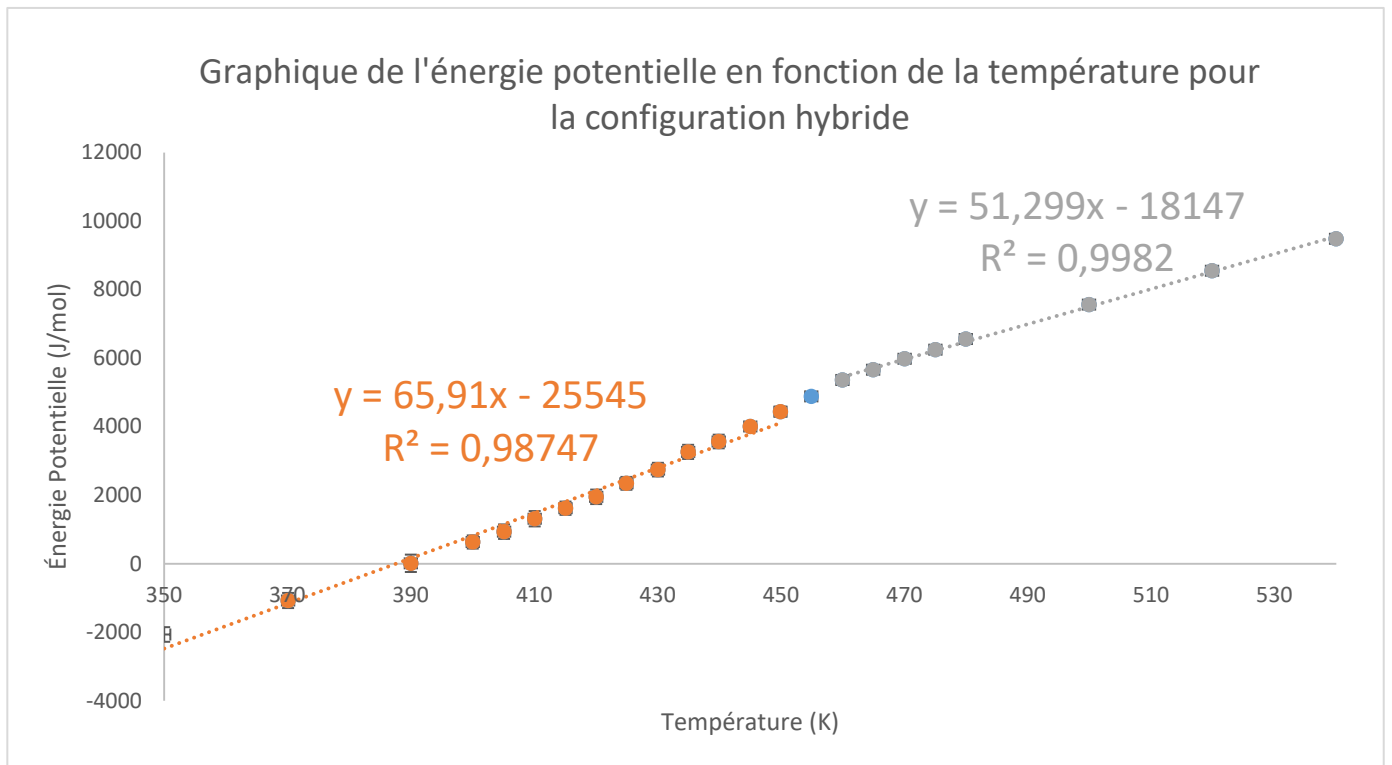
Annexe des graphiques de l'énergie potentielle en fonction de la température d'analyse pour différentes durées de dynamique.



ANNEXE 2

Annexe des graphiques de l'énergie potentielle en fonction de la température de fusion pour les 3 modèles, avec leur droite et les équations correspondantes, ainsi que l'exemple de calcul.





Exemple de calcul pour le modèle hybride

$$\Delta E = E_f - E_i$$

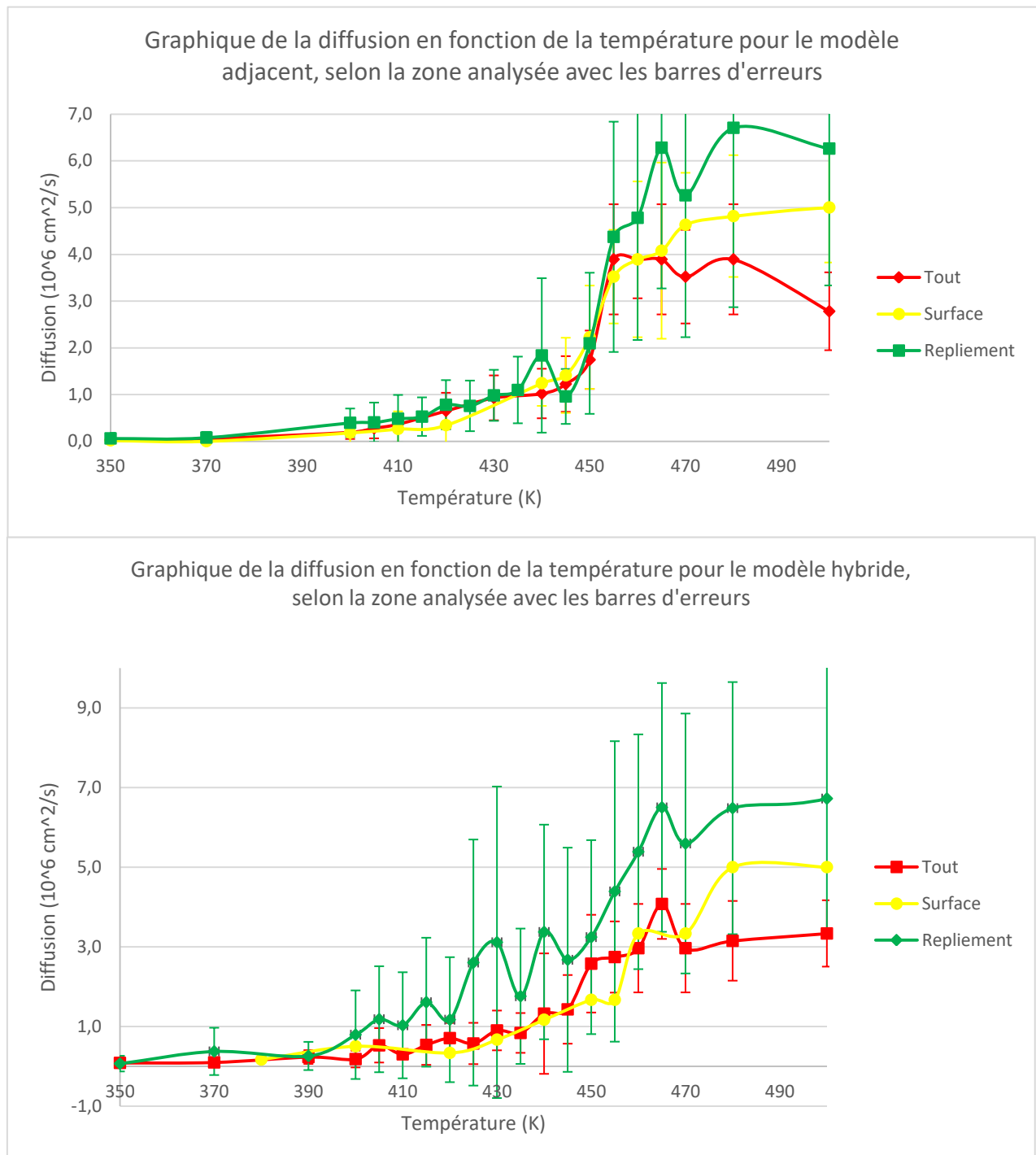
$$\Delta E = (51,299 * 455 - 18147) - (65,91 * 455 - 25545)$$

$$\Delta E = 5194,045 - 4444,05$$

$$\Delta E = 749,995 \text{ J/mol}$$

ANNEXE 3

Annexe des graphiques des diffusions en fonction de la température pour le modèle adjacent et hybride avec les différentes zones analysées et les barres d'erreurs liées à la moyenne sur les différentes configurations.



ANNEXE 4

Graphique de la diffusion en fonction de la température pour la zone où seulement les atomes à la surface du système sont analysés selon le modèle analysé.

